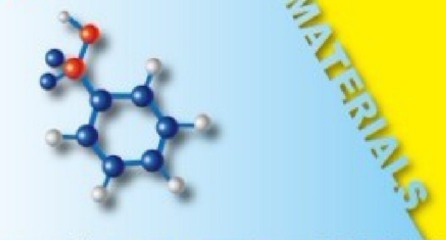


21世纪全国高等院校材料类创新型应用人才培养规划教材



# 无机非金属材料科学基础

主 编 罗绍华

- 融合物理化学、结构化学、结晶化学基本理论
- 详细阐述无机非金属材料的结构与性能规律性
- 理论与实际紧密结合，着重培养工程应用能力

Materials





21世纪全国高等院校材料类创新型应用人才培养规划教材

# 无机非金属材料科学基础

主　编　罗绍华
副主编　桂阳海　赵玉成　马成国
参　编　汪应玲　田　勇　李　辉　翟向乐





# 内 容 简 介

本书论述了无机非金属材料的物理和化学的基础理论问题。全书共分12章，内容包括晶体几何基础、晶体化学基础、晶体结构、晶体中的缺陷、熔体和非晶态固体、固体表面与界面、热力学的应用、相平衡、相变过程、扩散、固相反应、烧结过程。每章后附习题。

本书在注重介绍基础知识、基本概念的基础上，着重介绍无机非金属材料的各种物理化学性质的应用，并注意引入无机材料发展最新进展的内容。

本书可作为材料类专业本科生专业教材、低年级研究生教材和相关专业的教学参考书，也可作为从事无机非金属材料的研制和生产的科技人员参考用书。

**图书在版编目(CIP)数据**

无机非金属材料科学基础/罗绍华主编．—北京：北京大学出版社，2013.7
(21世纪全国高等院校材料类创新型应用人才培养规划教材)
ISBN 978-7-301-22674-2

Ⅰ．①无…　Ⅱ．①罗…　Ⅲ．①无机非金属材料—高等学校—教材　Ⅳ．①TB321

中国版本图书馆CIP数据核字(2012)第136831号



**书　　　名：无机非金属材料科学基础**
著作责任者：罗绍华　主编
策 划 编 辑：童君鑫
责 任 编 辑：黄红珍
标 准 书 号：ISBN 978-7-301-22674-2/TG・0043
出 版 发 行：北京大学出版社
地　　　址：北京市海淀区成府路205号　100871
网　　　址：http://www.pup.cn　新浪官方微博：@北京大学出版社
电 子 信 箱：pup_6@163.com
电　　　话：邮购部62752015　发行部62750672　编辑部62750667　出版部62754962
印　刷　者：
经　销　者：新华书店
787毫米×1092毫米　16开本　28印张　657千字
2013年7月第1版　2013年7月第1次印刷
定　　　价：53.00元

# 前　　言

无机材料科学基础是无机非金属材料科学与工程专业的一门重要基础理论课程。主要介绍无机非金属材料领域内的各种材料及其制品的基础共性规律，是研究无机非金属材料的组分、结构与性能之间相互关系和分析理论的一门应用基础科学。本书基础理论清晰，特别辅以典型案例且注重实际应用，可提高学生分析问题和解决问题的能力，可作为陶瓷、玻璃、水泥和耐火材料，以及新型无机功能和结构非金属材料等专业教材使用。书中融合了物理化学、结构化学、结晶化学的基本理论，阐述了无机非金属材料的结构与性能规律性，为专业学习和材料研究与制备提供了理论基础。

本书基于多年教学实践，参阅吸收了国内外同类教材的精华，并根据当前国内外无机非金属材料研究及发展形势编写而成。在编写过程中，本书突出了以下特色：

（1）以培养工程实际创新型应用人才为目标，书中提供了大量的导入案例和分析案例供读者分析、研究，着重培养了读者工程应用能力，同时包含了必要的理论推导作为参考。

（2）加入了现代新材料的内容，并介绍其应用与发展前沿。

本书由东北大学秦皇岛分校罗绍华教授任主编，郑州轻工业学院桂阳海副教授、燕山大学赵玉成教授和哈尔滨理工大学马成国任副主编。具体编写分工为：罗绍华负责编写第4章，第6章，第8章，以及全书的统稿；桂阳海负责编写第1章，第2章，第3章，第5章；赵玉成负责编写第10章，第11章，第12章；马成国负责编写第9章，第10～12章的导入案例，第1、3、9～12章的拓展阅读；汪应玲负责编写第7章；田勇、李辉参与了本书初稿的整理及章后习题汇总工作；翟向乐参与了附录编写和终稿的修订工作；刘瑶、李亚敏、徐彩虹参与了书稿素材的整理工作。

感谢北京大学出版社对本书的出版给予的大力帮助和支持。

限于编者水平，书中疏漏之处在所难免，敬请广大读者给予指正。

编　者

2013 年 3 月

# 目　　录

# 第1章 晶体几何基础




| 知识要点 | 掌握程度 | 相关知识 | 应用方向 |
| --- | --- | --- | --- |
| 晶体概念，基本性质，宏观对称，晶形 | 理解、掌握 | 非晶、多晶概念及与晶体的区别，对称要素，组合定理，单形，聚形 | 晶体的相关性能分析，晶族、晶系分析 |
| 晶体结构特征，点阵几何元素表示 | 理解、掌握 | 晶胞选择原则，晶胞参数，布拉维点阵，结点、晶向、晶面，面间距 | 格点定位，晶向、晶面表示，面间距计算 |
| 晶体结构几何特征 | 理解、掌握 | 晶胞原子数，原子半径，配位数，致密度，间隙，间隙占有率 | 晶胞几何结构的相关计算 |
| 微观对称和空间群 | 了解 | 微观对称元素，空间群 | 晶体结构空间群分析 |

## 导入案例

当你照镜子的时候，你与镜子里的影像形成了一种对称关系。对称，不仅是在照镜子时会出现，在我们身边的大自然里，也随处可见。蜂巢是由一个个正六边形对称排列组合而成的建筑物，每个正六边形大小统一、上下左右距离相等，这种结构最紧密有序，也最节省材料；蝴蝶左右翅膀的结构是对称的，就连翅膀上的图案与颜色也是对称的，因此它能够成为自然界最美丽的昆虫；所有的海螺都拥有奇妙的左右旋对称；人本身也是对称的，而且不只左右结构对称，双眼、双耳和左右脑的形状也是对称的。人类自古以来就对对称美推崇备至，对称的概念几乎已经渗透到所有的学科领域。建筑学中，建筑家们在规划、设计和建造形形色色的建筑时，总是离不开对称，那些流传千古的著名建筑物也大多是极具对称美的，比如中国的故宫、天坛、颐和园的长廊，埃及的金字塔，罗马的角斗场等。几何学中的圆、椭圆、正方形、矩形、梯形、三角形、圆锥、圆柱也都是对称的。



北京故宫

在晶体学中，对称性表现得尤为突出。其实，自然界中百分之百完全对称的东西极少，但晶体是个例外，无论从宏观还是微观来看，晶体都是严格对称的。



固体物质按其原子(分子)的聚集状态可以分为晶体和非晶体，金属和无机非金属材料很大一部分是由晶体组成的材料。不同的晶体，其质点在三维空间的排列方式不同，其结合力的本质也不同，晶体的微观结构也各异，反映在宏观性质上，表现出截然不同的性质。本章以几何学的方法研究晶体的外形几何特征及其内部结构，阐明晶体所遵循的几何规律，揭示晶体的外部形态与其内部结构之间的相互依赖关系，从而在本质上认识晶体的物理化学性质。

## 1.1 晶体概述

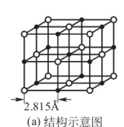
生长在自然界的许多晶体往往呈现出规则的外形。例如，食盐呈立方体形状，萤石呈八面体，方解石呈棱面体等。任何晶体物质在适宜的生长环境下都有生长为具有对称多面体的可能性，它是晶体本质特征的反映。实际的晶体材料，由于受生长空间、时间和其他物理化学条件的限制，多数情况下不能形成规则的几何外形，而呈不规则的颗粒状，称为晶粒。所以说，晶体的外形不一定都是规则的，区分晶体还是非晶体，不能根据它们的外观，而应从其内部的原子排列情况来确定。

对晶体的这一本质的认识是在1912年应用X射线对晶体内部结构进行成功研究之后才开始的。研究发现，一切晶体不论外形如何，它的内部质点(原子、离子或分子)都是规则排列的，即晶体内部相同质点在三维空间均呈周期性排列，而非晶体的内部质点的排列不具有这种周期性。因此，可以说晶体是内部质点在三维空间成周期性重复排列的固体。

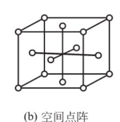
晶体内部质点在三维空间周期性的排列通常用几何图形来表示，称为空间格子，它是探讨晶体结构规律性的基础。下面以食盐(NaCl)的晶体结构为例来说明空间格子的概念。

在NaCl结构(图1.1(a))中，所有$Na^+$的前后、左右、上下相同的距离上(2.815Å)都

是 $Cl^-$，所有 $Cl^-$ 的前后、左右、上下相同的距离上(2.815Å)都是 $Na^+$。换句话说，在 NaCl 晶体结构中所有 $Na^+$ 在同一取向上所处的几何环境和物质环境皆相同；所有 $Cl^-$ 在同一取向上所处的几何环境和物质环境皆相同；但在同一取向上，$Na^+$ 的环境和 $Cl^-$ 的环境都不同。晶体结构中在同一取向上几何环境和物质环境皆相同的点称为等同点。在 NaCl 晶体结构中，$Na^+$ 所在的点是一类等同点，$Cl^-$ 所在的点是另一类等同点。在 NaCl 晶体结构中，可以找到无穷多类等同点，但每一类等同点集合而成的图形都呈现如图 1.1(b)所示的相同图形。这种概括地表示晶体结构中等同点排列规律的几何图形称为空间点阵，等同点称为结点。用不在同一平面三个方向的平行直线将结点连接起来，形成一个三维的空间格架，称为空间格子，即晶格，如图 1.2 所示。




(a) 结构示意图



(b) 空间点阵

图 1.1 食盐晶体结构

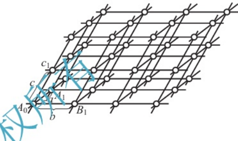



图 1.2 空间格子



晶体是具有格子构造的固体，这决定了晶体具有如下基本性质，而非晶体则不具备这些性质。

(1) 均一性。指晶体的任何部分的性质都相同的特性。例如，任意在晶体的不同部位取下两小块测其密度，它们都是完全相同的。同样，它们在相应方向上的光学、电学、热学等性能也完全相同。

(2) 各向异性。指晶体性质随方向而异的性质。因为同一晶体在不同方向上质点的排列一般是不一样的，因而晶体的性质也随方向不同而有差异。例如，蓝晶石的硬度随方向不同有显著差别；石墨晶体在平行和垂直于碳原子层的方向上具有不同的导电性。

(3) 对称性。指晶体的相同部分有规律的重复，既包括其几何要素，也包括其物理性质。晶体的宏观对称性是由其内部格子构造的对称性所决定的。

(4) 自限性。指晶体在适当条件下具有自发形成封闭的几何多面体外形的能力。晶体上的平面为晶面，晶面的交棱为晶棱，晶棱会聚形成晶体多面体的顶角。晶体的多面体形态是其格子构造在外形上的宏观反映。

(5) 固定熔点。晶体在加热时，当达到某一温度时，温度就不再随时间改变而保持恒定，称为晶体的熔点。在熔点温度下继续加热，晶体温度不再升高，说明这时晶体所吸收的热量全部用于使规则构造的晶体转变成无序结构熔体而消耗一定的能量。

(6) 最小内能和最大稳定性。相同热力学条件下晶体内能最小；晶体最稳定，不能自发地转变为其他物态。

## 1.2 晶体的宏观对称性

晶体结构中结构基元的规则排列，使晶体除了具有空间点阵所表现的周期性外，还具有重要的对称性。晶体外形的宏观对称性是其内部晶体结构微观对称性的宏观表现。晶体的某

些物理参数如热膨胀、弹性模量和光学常数等也与晶体的对称性密切相关。因此，分析探讨晶体的对称性，对研究晶体结构及其性能具有重要意义。

### 1.2.1 晶体对称的概念

对称是指物体相同部分作有规律的重复。一个物体或一个图形作有规律重复的动作，变换前后图形保持不变，这种变换就称为对称操作。所以对称含有两个要素：其一是物体必须有两个以上相同图形；其二是物体中相同的图形通过一定的对称操作有规律的重复，如吊扇叶片旋转一定角度的动作，双手之间的反映动作。

晶体中的内部质点呈规律性重复排列，呈对称分布，具有对称性。由此决定的晶体多面体上的晶面、晶棱及角顶皆作有规律的排列，因此晶体又具有宏观对称性。但晶体的对称是有限的，只有符合格子构造的对称才能在晶体上表现出来，晶体共有 32 种点群和 230 种空间群。

### 1.2.2 晶体的宏观对称元素

使晶体相等部分重复所进行的操作(反映、旋转、反伸、平移等)叫对称操作，进行对称操作时所借助的几何要素(点、线、面)称为对称元素。不同的晶体由于其对称程度不同，表现出对称要素及数目也不同。在晶体中可能存在的对称元素及操作如下。

(1) 对称中心和倒反：习惯符号 $C$，国际符号 $i$。它是一个假想的点，过此点任意直线的等距离两端，可找到晶体的相同部分。对称操作是以此点为中心的反伸(倒反)。晶体中可以没有对称中心，晶体中只要有一个对称中心，其晶面必然是两两平行或反向平行，并且晶面相同。

(2) 对称面(镜面)与反映：习惯符号 $P$，国际符号 $m$。是一假想的平面，将晶体平分为互为镜像的两个相等部分。相应的操作为对此平面的反映。晶体中可以没有对称面，晶体中可以有一个及多个对称面，最多达 9 个。

(3) 旋转轴和旋转：习惯符号 $L^n$，国际符号 $n$，$n$=1、2、3、4 和 6。是一假想的直线，晶体绕该轴转动一定角度后，可使相等的两部分重复，或晶体复原。转动一周重复的次数叫轴次，用 $n$ 表示。重复所需的最小旋转角称为基转角 $\alpha$，两者关系为 $n=360°/\alpha$。相应的操作是绕此直线的旋转。

在晶体的宏观对称中，$n$ 的数值不是任意的。在晶体中，只可能出现轴次为 1 次、2 次、3 次、4 次和 6 次的对称轴，而不可能存在 5 次和高于 6 次的对称轴，这称为晶体对称定律。轴次高于 2 的 $L^3$、$L^4$、$L^6$ 称高次轴。晶体中可以没有对称轴，也可有一种或几种对称轴同时存在。书写时，三个 4 次轴记为 $3L^4$。

(4) 倒转轴和旋转倒反：又称旋转反伸轴，符号 $L_n^i$，国际符号 $\bar{n}$。过晶体中心一假想直线，晶体绕此直线旋转一定角度，再对对称中心反伸，可使相等部分重复出现。对称操作是旋转+反伸的复合操作。轴次只有 $L_i^1$、$L_i^2$、$L_i^3$、$L_i^4$、$L_i^6$(国际符号 $\bar{1}$，$\bar{2}$，$\bar{3}$，$\bar{4}$ 和 $\bar{6}$)五种。如图 1.3 所示。

但是这五种倒反轴中，只有 $\bar{4}$ 是独立存在的对称元素，它无法用其他对称元素或它们组合的相应对称操作来代替，$\bar{4}$ 只在无 $i$ 的晶体中才可能存在。$\bar{1}$ 旋转 360°后再反伸，等于单纯的反伸，即 $\bar{1}=i$；同理可得，$\bar{2}=m$，$\bar{3}=3+i$，$\bar{6}=3+m$。因此，晶体的宏观对称元素是有限的，只有 1、2、3、4、6、$\bar{1}(i)$、$\bar{2}(m)$、$\bar{3}$、$\bar{4}$、$\bar{6}$ 这十种，而其中独立的只有八种。

还有旋转反映轴，它是过晶体中心的一假想直线，晶体绕此直线旋转一定角度，再对过

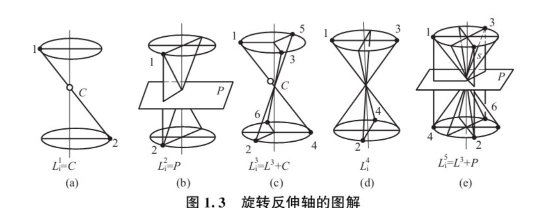


**图 1.3 旋转反伸轴的图解**

中心且垂直此直线的平面反映，可使晶体相等部分重复。但所有的旋转反映轴均可等同于其他对称元素或其组合，故实际讨论时不再考虑。

根据以上的讨论，可以把宏观晶体中可能存在的对称要素以及所用的符号和图示记号归纳于表 1－1。

**表 1－1 晶体的宏观对称元素及对称操作**

| 对称元素 | 对称轴 | | | | | 对称中心 | 对称面 | 倒转轴 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 一次 | 二次 | 三次 | 四次 | 六次 | | | 三次 | 四次 | 六次 |
| 辅助几何要素 | 直线 | | | | | 点 | 平面 | 直线与直线上的定点 | | |
| 对称操作 | 绕直线旋转 | | | | | 对点倒反 | 对面反映 | 绕线旋转＋对点倒反 | | |
| 基转角 | 360° | 180° | 120° | 90° | 60° | | | 120° | 90° | 60° |
| 习惯符号 | $L^1$ | $L^2$ | $L^3$ | $L^4$ | $L^6$ | C | P | $L_i^3$ | $L_i^4$ | $L_i^6$ |
| 国际符号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 6 | $i$ | $m$ | $\bar{3}$ | $\bar{4}$ | $\bar{6}$ |
| 等效对称元素 | | | | | | $\bar{1}$ | $\bar{2}$ | $3+i$ | | $3+m$ |
| 图示记号 | | ⬮ | ▲ | ◆ | ⬢ | O 或 C | 双线或粗线 | ▲ | ◈ | ⬢ |



### 1.2.3 宏观对称元素的组合及点群

在晶体图形中，可以只有一种对称元素，也可以有若干种同时存在。对于有多个对称元素共存的晶体，对称元素的组合不是任意的，而是服从对称元素的组合原理。

对晶体进行对称元素的组合分析，可得到晶体的全部组合形式，即晶体结构中所有点对称元素(对称面、对称中心、对称轴和旋转反伸轴)的集合，称为对称型。由于晶体的全部宏观对称元素均通过晶体中一个共同点，且该点在对称操作中保持不动，故各种对称操作的组合又称为点群。利用组合定理便可导出晶体外形中可能有的 32 种对称点群。32 种点群的表达符号及其包括的对称元素列于表 1－2。

点群的国际符号是用三个对称元素的符号表示某一种晶系(晶系的概念后面介绍)的三个主要晶向，各个晶系的主要晶向见表 1－3。每一位符号上所表示出的对称元素就是在此相应的方向上出现的对称元素。在某一方向上出现的旋转轴系或倒转轴系是指与这个方向平行的旋转轴或倒转轴；在某一方向上出现对称面系是指与这个方向垂直的对称面。如果在某一方向上同时出现旋转轴和对称面时，可将旋转轴 $n$ 写在分子上，对称面 $m$ 写作分母，例如，$\frac{2}{m}$表示某方向上有一个二次旋转轴和与此方向相垂直的对称面。国际符号有全写和缩写两种，如表 1－2 括号中为缩写符号。

表 1-2　晶体的 32 种对称型(点群)

| 晶族 | 晶系 | 对称型国际符号 | 对称形式(含有对称元素的个数) 原始式 | 中心式 | 平面式 | 轴式 | 轴面式 | 倒转原始式 | 倒转面式 | 对称特征 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 低级晶族 | 三斜 | 1 | 1 | | | | | | | 无高次轴 | 只有一次轴 |
| | | $\bar{1}$ | | $i$ | | | | | | | |
| | 单斜 | $m$ | | | $m$ | | | | | | 只在一个方向上有二次轴或 $m$ |
| | | 2 | | | | 2 | | | | | |
| | | $\frac{2}{m}$ | | | | | 2，$m$，$i$ | | | | |
| | 正交(斜方) | $mm$ | | | 2，$2m$ | | | | | | 3 个互相垂直的 2 或 2 个互相垂直的 $m$ |
| | | | | 222 | | | | 3×2 | | | |
| | | $mmm$ | | | | | 3×2，$3m$，$i$ | | | | |
| 中级晶族 | 三方(菱形) | 3 | 3 | | | | | | | 有一个高次轴 | 一个三次轴 |
| | | $\bar{3}$ | | 3，$i$ | | | | | | | |
| | | $3m$ | | | 3，$3m$ | | | | | | |
| | | 32 | | | | 3，3×2 | | | | | |
| | | $\bar{3}m$ | | | | | 3，3×2，$3m$，$i$ | | | | |
| | 四方 | 4 | 4 | | | | | | | | 一个四次轴 |
| | | $\frac{4}{m}$ | | 4，$m$，$i$ | | | | | | | |
| | | $4mm$ | | | 4，$4m$ | | | | | | |
| | | 422 | | | | 4，4×2 | | | | | |
| | | $\frac{4}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}\left(\frac{4}{m}mm\right)$ | | | | | 4，4×2，$5m$，$i$ | | | | |
| | | $\bar{4}$ | | | | | | $\bar{4}$ | | | |
| | | $\bar{4}2m$ | | | | | | | $\bar{4}$，2×2，$2m$ | | |
| | 六方 | 6 | 6 | | | | | | | | 一个六次轴 |
| | | $\frac{6}{m}$ | | 6，$m$，$i$ | | | | | | | |
| | | $\bar{6}m2$ | | | 6，$6m$ | | | | | | |

（续）

| 晶族 | 晶系 | 对称型<br>国际符号 | 对称形式（含有对称元素的个数） | | | | | | | 对称特征 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | 原始式 | 中心式 | 平面式 | 轴式 | 轴面式 | 倒转<br>原始式 | 倒转<br>面式 | | |
| 中级<br>晶族 | 六方 | $6mm$ | | | | 6，<br>6×2 | | | | 有一个高次轴 | 一个<br>六次轴 |
| | | $\frac{6}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}\left(\frac{6}{m}mm\right)$ | | | | | 6，<br>6×2，<br>$7m$，$i$ | | | | |
| | | $\bar{6}$ | | $\bar{6}$ | | | | | | | |
| | | | $\bar{6}$，<br>3×2，<br>$3m$ | 622 | | | | | | | |
| 高级<br>晶族 | 立方<br>（等轴） | 23 | 4×3，<br>3×2 | | | | | | | 有多于一个的高次轴 | 必有<br>四个<br>三次轴 |
| | | $\frac{2}{m}\bar{3}(m3)$ | | 4×3，<br>3×2<br>$3m$，$i$ | | | | | | | |
| | | $\bar{4}3m$ | | | 4×3，<br>3×4，<br>$6m$ | | | | | | |
| | | 432 | | | | 4×3，<br>3×4，<br>6×2 | | | | | |
| | | $\frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{m}(m3m)$ | | | | | 4×3，<br>3×4，<br>6×2，<br>$9m$，$i$ | | | | |



**表1-3　国际符号中各个符号在每个晶系中代表的方向**

| 晶系 | 符号位序 | 代表的方向 |
|---|---|---|
| 三斜晶系 | 1 | 1次轴($\vec{a}$) |
| 单斜晶系 | 1 | 2次轴($\vec{b}$) |
| 正交（斜方）晶系 | 1 | 三个互相垂直的2次轴 $\vec{a}$ |
| | 2 | 三个互相垂直的2次轴 $\vec{b}$ |
| | 3 | 三个互相垂直的2次轴 $\vec{c}$ |
| 三方（菱形）晶系 | 1 | 3次轴($\vec{a}+\vec{b}+\vec{c}$) |
| | 2 | 与3次轴垂直($\vec{a}-\vec{b}$) |

（续）

| 晶系 | 符号位序 | 代表的方向 |
| --- | --- | --- |
| 四方晶系 | 1 | 4 次轴($\vec{c}$) |
| | 2 | 与 4 次轴垂直($\vec{a}$) |
| | 3 | 与 4 次轴垂直，并与 $\vec{a}$ 的方向交成 45°($\vec{a}+\vec{b}$) |
| 六方晶系 | 1 | 6 次轴($\vec{c}$) |
| | 2 | 与 6 次轴垂直($\vec{a}$) |
| | 3 | 与 6 次轴垂直，并与 $\vec{a}$ 的方向交成 30°($2\vec{a}+\vec{b}$) |
| 立方(等轴)晶系 | 1 | 立方体的棱($\vec{a}$) |
| | 2 | 立方体的体对角线($\vec{a}+\vec{b}+\vec{c}$) |
| | 3 | 立方体的面对角线($\vec{a}+\vec{b}$) |

### 1.2.4　七个晶系

表 1－2 列出的晶体 32 个点群中，根据点群有无高次轴和高次轴的多少，可以把晶体划分为低、中、高 3 个晶族。无高次轴的点群属于低级晶族，只有一根高次轴的属于中级晶族，多于一根高次轴的点群属于高级晶族。将晶族又根据对称特点划分为 7 个晶系。

（1）低级晶族。根据有无 $L^2$ 或 $P$，以及 $L^2$ 或 $P$ 是否多于一个划分为三个晶系，即三斜晶系、单斜晶系和正交(斜方)晶系。

（2）中级晶族。根据唯一的高次轴的周次分为三个晶系，即四方晶系、三方晶系和六方晶系。

（3）高级晶系。只有立方(等轴)晶系。



晶体的对称形式是其内部点阵结构规律性的外在反映，因而晶系也同样反映这种规律性，确定晶体所属的晶系，对于鉴定和研究晶体，特别是决定晶体内部结构以及表现出来的宏观物理性质尤为重要。最明显的例子就是晶体中压电性与它的对称排列紧密相关，凡属有对称中心的点群，相应的晶体就不可能出现压电性。

## 1.3　布拉维点阵

### 1.3.1　单位平行六面体及晶胞的划分

对于同一个空间点阵，如果所取的三组不共面的行列不同，就可以划分出不同的平行六面体。为了更好地研究晶体结构的基本特征，使所划分出来的平行六面体具有充分的代表性，同时又最简单，在晶体学中规定了选择平行六面体时所应遵循的原则。

（1）首要条件是要求所选择的平行六面体能反映空间点阵的宏观对称特征。

（2）在满足(1)的条件下应该使所选的平行六面体的直角尽量多。

（3）在满足(1)、(2)两个条件的情况下，尽量选取体积最小的平行六面体。

这三个条件是有先后次序的，用图 1.4 的平面点阵来作说明。不难看出，垂直于该

平面点阵的方向有一根 4 次旋转轴，而图中 6 种四边形中，只有 1、2 符合 4 次旋转轴对称性特点，但 1 的体积最小，所以应选择平行四边形 1 作为这一平面点阵的基本单位。这种能代表点阵的全部特点的最小单位称为单位空间格子，或单位平行六面体，也称单胞。

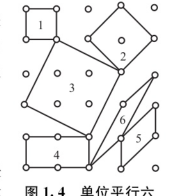


图 1.4　单位平行六面体的选择

### 1.3.2　十四种布拉维点阵

晶体的内部结构往往是比较复杂的，但尽管如此，它们也还是由一些比较简单的基本点阵套迭组成的。只有把这些基本的点阵搞清楚了，才便于弄懂晶体的结构。

1848 年布拉维提出的 14 种空间点阵就是基本的点阵，称为布拉维点阵。它们分属于 7 个晶系。表 1-4 中给出了 14 种布拉维点阵及有关参数。

**表 1-4　14 种布拉维点阵图形及有关参数**

| 晶系 | 晶胞(或点阵)常数 | 简单 $P$(三方 $R$) | 体心 $I$ | 底心 $C$ | 圆心 $P$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 三斜 | $a \neq b \neq c$<br>$\alpha \neq \beta \neq \gamma = 90°$ | | □ | □ | □ |
| 单斜 | $a \neq b \neq c$<br>$\alpha = \gamma = 90°$<br>$\beta \neq 90°$ | | △ | | □ |
| 正交(斜方) | $a \neq b \neq c$<br>$\alpha = \beta = \gamma = 90°$ | | | | |
| 三方 | $a = b = c$<br>$\alpha = \beta = \gamma \neq 90°$ | | □ | ※ | □ |
| 四方 | $a = b \neq c$<br>$\alpha = \beta = \gamma = 90°$ | | | □ | □ |



(续)

| 晶系 | 晶胞(或点阵)常数 | 简单 $P$(三方 $R$) | 体心 $I$ | 底心 $C$ | 面心 $F$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 六方 | $a=b\neq c$<br>$\alpha=\beta=90°$<br>$\gamma=120°$ | | ※ | ○ | ※ |
| 立方(等轴) | $a=b=c$<br>$\alpha=\beta=\gamma=90°$ | | | ※ | |

说明：1. 点阵常数 $a$、$b$、$c$ 如图所示；$\alpha$、$\beta$、$\gamma$ 分别表示 $bc$、$ca$、$ab$ 间夹角。

2. □表示不符合规则(3)；△表示单斜点阵中可取 $I$，但取 $C$ 时其对称性更突出；※表示不符合规则(1)；○表示六方 $P$ 通常也称六方 $C$，但真正单位中上下底面心有阵点时，不符合规则(1)。

从表中图可见，在 14 种布拉维点阵中，根据结点的分布情况可归纳为四种基本类型，如图 1.5 所示。

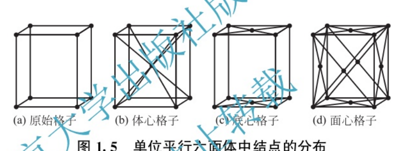



**图 1.5　单位平行六面体中结点的分布**



(1) 简单点阵。以符号 $P$ 表示，又称原始格子。仅在单位平行六面体的八个角顶处分布有结点，由于角顶上每一个结点分属于邻近的八个单位平行六面体所共有，故每一个简单点阵的单位平行六面体内，实际就含有一个结点。三方棱面体格子不用 $P$ 代表而用 $R$ 代表。

空间格子的种类除原始格子外还可以有其他类型格子存在，即复式点阵。这种选择非原始格子的结果完全满足单位平行六面体的选择原则，有以下三种格子。

(2) 体心点阵。以符号 $I$ 表示，又称体心格子。除了八个角顶上外，在单位平行六面体的体心处还分布一个结点，这个结点只属于这个单位平行六面体所有，故体心点阵的单位平行六面体内包含有两个结点。

(3) 底心点阵。以符号 $C$ 表示，又称底心格子。除了八个角顶上外，在单位平行六面体的上、下底面的中心还分布一个结点，这个面上的结点是属于相邻的两个单位平行六面体所共有，故底心点阵的单位平行六面体内也只包含两个结点。

(4) 面心点阵。以符号 $F$ 表示，又称面心格子。除了八个角顶上外，在单位平行六面体的每一个面的面心都各分布一个结点，故面心点阵的单位平行六面体内共包含四个结点。

在单位平行六面体中，除上述三种非原始格子外，其他位置上存在结点的情况是不可能的。因为它们或是不符合单位平行六面体选择原则，或是违反空间格子规律。此外，对应于七个晶系，并非每个晶系中都同时存在以上四种格子。因为，有的可能不满足对称特点，有的则不符合选择原则。例如，立方底心格子就不能存在。因为从结点分布看，它不符合立方格子所固有的 $4L^3$ 的对称特点。这样，去掉了不符合对称特点和不符合选择原则的格子后，

对应于七个晶系，共有14种不同形式的空间格子。

布拉维格子是空间格子的基本组成单位。只要知道了格子形式和单位平行六面体参数，就能确定整个空间格子的一切特征。

## 1.4 晶体的定向和结晶符号

对晶体的各部分(几何元素)必须有统一的命名才不致引起混乱。结晶学上对晶体的取向有统一的规定，并且规定了一套结晶符号来命名晶体内的几何要素(点、线、面等)。为了表达晶体的空间取向关系，首先在晶体中建立一个坐标系，在此基础上用数学的方式表示各晶体或点阵几何要素在晶体或点阵中的位置关系。这一过程称为晶体定向，就是把晶体或点阵按一定的规则安置入坐标轴内，所选的坐标轴称为晶轴。

### 1.4.1 晶体定向

晶体定向包括两方面的内容，第一是在晶体或点阵中选择三个互不平行的棱为坐标轴(晶轴)，晶体中有对称要素，如存在对称轴和倒转轴(一次轴除外)及对称面的法线，优先选择它们作为晶轴。分别记为 $a$、$b$、$c$ 轴(或 $X$、$Y$、$Z$ 轴)，相应 $b$ 与 $c$ 间轴角为 $\alpha$，$a$ 与 $c$ 间轴角为 $\beta$，$a$ 与 $b$ 间轴角为 $\gamma$，如图1.6所示。

坐标轴选好后，第二步是确定坐标轴的轴单位，即在晶轴上作为长度计量单位的线段。用点阵常数值 $a$、$b$、$c$ 作为相应的坐标单位有极大的方便。这样 $a$、$b$、$c$ 和 $\alpha$、$\beta$、$\gamma$ 六个数字称为晶格常数，它是晶体的重要物理常数。由于在讨论晶体几何特征时只涉及晶面、晶棱的方向问题，并不考虑它们的具体位置和大小，因而不需要知道三个轴单位的绝对长度，只需要得三个轴单位之间的比值即可。

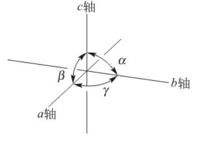



**图1.6 晶轴和轴角**

根据上述原则所选坐标系统和具体定向，对于不同晶系是有区别的，通常使用布拉维定向法，表1-5为各晶系晶轴定向和晶体几何常数。



**表1-5 各晶系晶轴定向和晶体几何常数**

| 晶系 | 结晶轴的选择 | 结晶轴的安置 | 晶体几何常数 |
|---|---|---|---|
| 等轴 | 以三个互相垂直的四次对称轴或二次对称轴为 $a$、$b$、$c$ 轴 | $c$ 轴：上下直立<br>$a$ 轴：前后水平<br>$b$ 轴：左右水平 | $a=b=c$<br>$\alpha=\beta=\gamma=90°$ |
| 四方 | 以唯一的四次对称轴或四次倒转轴为 $c$ 轴，取垂直于 $c$ 轴的三条互相垂直的二次对称轴或对称轴的法线或晶棱(或角顶连线)方向为 $a$ 轴或 $b$ 轴 | $c$ 轴：上下直立<br>$a$ 轴：前后水平<br>$b$ 轴：左右水平 | $a=b\neq c$<br>$\alpha=\beta=\gamma=90°$ |
| 六方 | 以唯一的六次对称轴或六次倒转轴为 $c$ 轴，取垂直于 $c$ 轴的三条互成60交角的二次对称轴或对称面的法线或晶棱(或角顶连线)方向为 $a$ 轴、$b$ 轴、$d$ 轴 | $c$ 轴：上下直立<br>$b$ 轴：左右水平<br>$a$ 轴：水平朝前偏左<br>$d$ 轴：水平朝后偏左30° | $a=b=d\neq c$<br>$\alpha=\beta=90°$<br>$\gamma=120°$ |

（续）

| 晶系 | 结晶轴的选择 | | 结晶轴的安置 | 晶体几何常数 |
|---|---|---|---|---|
| 三方 | 米勒定向 | 以与三次对称轴或三次倒转轴等角度相交，且互相间亦等角度相交的三条晶棱方向为 $a$ 轴、$b$ 轴、$c$ 轴 | 三次轴直立，$a$ 轴 $b$ 轴 $c$ 轴向上与三次轴成对称配置 | $a=b=c$<br>$\alpha=\beta=\gamma\neq90^\circ$ |
| | 布拉维定向 | 以唯一的三次对称轴或三次倒转轴为 $c$ 轴，取垂直于 $c$ 轴的三条二次对称轴或对称法面线或晶棱(或角顶连线)方向为 $a$ 轴、$b$ 轴和 $d$ 轴 | $c$ 轴：上下直立<br>$b$ 轴：左右水平<br>$a$ 轴：水平朝前偏左 $30^\circ$<br>$d$ 轴：水平朝后偏左 $30^\circ$ | $a=b=d\neq c$<br>$\alpha=\beta=90^\circ$<br>$\gamma=120^\circ$ |
| 正交 | 以三条互相垂直的对称轴为 $a$ 轴 $b$ 轴 $c$ 轴，或取唯一的二次对称轴为 $c$ 轴，两个垂直于 $c$ 轴并互相垂直的对称面法线为 $a$ 轴和 $b$ 轴 | | $c$ 轴：上下直立<br>$a$ 轴：前后水平<br>$b$ 轴：左右水平 | $a\neq b\neq c$<br>$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ |
| 单斜 | 以唯一的二次对称轴或对称面法线为 $b$ 轴，取两条垂直于 $b$ 轴的晶棱方向或角顶连线为 $a$ 轴和 $c$ 轴 | | $c$ 轴：上下直立<br>$b$ 轴：左右水平<br>$a$ 轴：前后倾斜 | $a\neq b\neq c$<br>$\alpha=\beta=90^\circ$<br>$\beta>90^\circ$ |
| 三斜 | 以任意三条晶棱方向或角顶连线为 $a$ 轴、$b$ 轴和 $c$ 轴 | | $c$ 轴：上下直立<br>$a$ 轴和 $b$ 轴任意 | $a\neq b\neq c$<br>$\alpha\neq\beta\neq\gamma\neq90^\circ$ |



### 1.4.2　结点位置表示法

晶体点阵的结点位置以它们的坐标值来表示。如图 1.7 所示的 $P$ 点，则 $P$ 点在 $x$、$y$、$z$ 三轴的投影为 $OA$、$OB$、$OC$，$OA=2a$，$OB=4b$，$OC=3c$，则 $P$ 点坐标为 243。

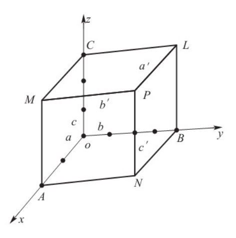



**图 1.7　结点在空间坐标位置表示法**

对于简单点阵，单位平行六面体只含一个结点，显然这个结点的坐标应取 000，即位于坐标原点位置。其余七个角顶上的结点坐标，均可由 000 经过 T 矢量的平移而得到(这里 $T=ma+nb+pc$，$m$、$n$、$p$ 为任意整数)。我们把这种通过平移矢量 T 能够重复出整个空间点阵的基本结点，称为基点。这样每类型的点阵用基点的坐标就可以代表整个点阵全部结点的坐标。

对面心立方点阵，有四个基点，坐标分别为：000，$0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$，$\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$，$\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$。对于体心点阵有两个基点，坐标为：000，$\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$。对于底心点阵也有两个基点，坐标为：000，$\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$。

下面以金刚石晶胞为例说明用结点坐标来表示一个晶体结构。图 1.8 所示为金刚石晶胞图，晶胞内有 8 个碳原子，一组 4 个碳原子(空心圆)分布成面心立方，另一组带阴影的四个碳原子也是分布成面心立方，但两组碳原子在空间的几何环境是不一样的，相当于两套面心立方点阵穿插形成。这个晶体结构可用八个碳原子来表示，其坐标为

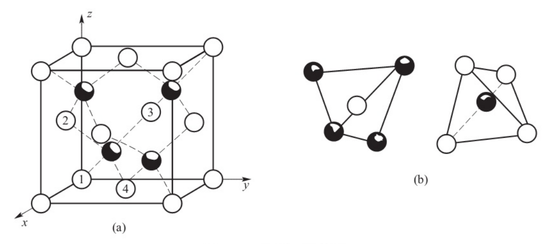



**图 1.8　金刚石的晶胞**

$C$：000，$0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$，$\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$，$\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$ 或简写成 $C$：000，$F$、$C$；

$C$：$\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$，$\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$，$\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}$，$\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}$或简写成 $C$：$\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$，$F$、$C$；

$F$、$C$；即面心的意思。

对于食盐晶体(图 1.1)可写成

$$Cl^{-}：000，F、C；Na^{+}：\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}，F、C。$$



### 1.4.3　晶向的表示法

空间点阵中结点连成的结点线和平行于结点线的方向在晶体中称为晶向。晶向可用晶向符号来表示。确定晶向的步骤：先通过原点作一条与晶向平行的直线，将这直线上任一点的坐标化为没有公约数的整数 $uvw$，称为晶向指数；然后再加上方括号即为晶向符号 $[uvw]$。如果坐标为负数，则在相应的符号上方加负号。如当坐标为$\frac{1}{3}\frac{1}{2}-\frac{1}{4}$时，则晶向符号为$[46\bar{3}]$。

晶向符号不仅代表一条直线方向，而且代表所有平行于这条直线的直线方向。晶体中原子排列情况相同，但空间位向不同的一组晶向称为晶向族，用< >表示，同一晶向族中的指数相同，只是排列顺序或符号不同。如：立方晶系体对角线$\langle 111\rangle=[111]+[\bar{1}11]+[1\bar{1}1]+[\bar{1}\bar{1}1]+[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]+[1\bar{1}\bar{1}]+[\bar{1}1\bar{1}]+[11\bar{1}]$。但需要注意的是，离开立方系，改变晶向指数的顺序，所表示的晶向可能不再是同一个晶向族了。

### 1.4.4　晶面的表示法

晶面是指布拉维点阵中任意 3 个不共线的阵点所在的平面，该平面是包含无限多个阵点的二维点阵，称之为晶面，即一组平行等距的面网。晶面在晶体上的方位可用晶面符号来表示。

晶面的确定步骤：

(1) 建立坐标系。以不在所求晶面上的任意阵点为原点，以布拉维阵胞的基矢 $a$、$b$、$c$ 为三维基矢量。

(2) 得所求晶面的三个面截距值。

(3) 取三面截距值系数的倒数，并取整约化为互质数 $hkl$，用“( )”括之，$(hkl)$即为晶面指数，又称密勒(Miller)指数，是英国学者密勒(W. H. Miller)于 1839 年提出的。若某晶

面平行于一晶轴，则截距系数为∞，截距系数的倒数为 0，该密勒指数即为 0。当指数为负整数时，负号标于其顶部。$(hkl)$代表相互平行的一组晶面。

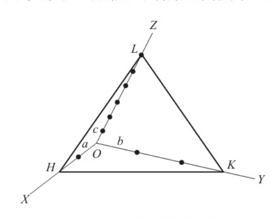


图 1.9　晶面符号图解

举例：有一晶面 $HKL$(图 1.9)，在 $X$、$Y$、$Z$ 轴上的截距分别为 $2a$、$3b$、$6c$，截距系数分别为 2、3、6，其倒数比为 1/2∶1/3∶1/6，化整得 3∶2∶1，则密勒指数为(3 2 1)。

晶体中原子排列情况相同，晶面间距也相等，但空间位向不同的一组晶面称为晶面族。构成晶面族的各晶面的指数数字相同，只是排列顺序和符号不同而已。

如立方体中，6 个表面：(100)、(010)、(001)、$(\bar{1}00)$、$(0\bar{1}0)$、$(00\bar{1})$构成了同一个{100} 晶面族。但需要注意的是，离开立方系，数字相同，而顺序不同的晶面指数所表示的晶面就不一定属于一个晶面族了。

### 1.4.5　六方晶系的四轴指数

以上采用三指数法表征立方晶系比较适用，但是，对于六方晶系时，取 $a_1$、$a_2$ 和 $c$ 为坐标轴，$a_1$、$a_2$ 两轴成 120°，如图 1.10 所示，此时六方晶系的 6 个侧面上阵点的排列规律完全等同，应属于同一晶面族，即各晶面指数除了顺序和符号外，其数字应该相同，但实际上 6 个侧面的晶面指数分别为：(100)、(010)、$(\bar{1}10)$、$(\bar{1}00)$、$(0\bar{1}0)$、$(1\bar{1}0)$。这与前面晶面族的定义不吻合，同样过底心的三条对角线阵点排列完全相同，属于同一个晶向族，也应用相同的指数，实际上为 [100]、[010]、[110]。为此，通过增加一根轴 $a_3$，采用四轴制 $a_1$、$a_2$、$a_3$ 和 $c$ 表征时即可解决这个问题，其中 $a_1$、$a_2$、$a_3$ 互成 120°，且$a_3=-(a_1+a_2)$，这样 6 个侧面的晶面指数分别为：$(10\bar{1}0)$、$(01\bar{1}0)$、$(\bar{1}100)$、$(\bar{1}010)$、$(0\bar{1}10)$、$(1\bar{1}00)$，它们的数字相同，只是排列顺序和符号不同，同为一个晶面族 {1100}。同样过底心得三条对角线指数分别为：$[2\bar{1}\bar{1}0]$、$[\bar{1}2\bar{1}0]$、$[11\bar{1}0]$，与晶向族的定义吻合，同属晶向族〈1120〉。



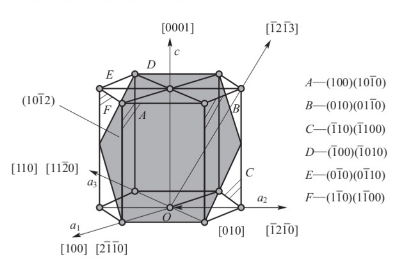


图 1.10　六方结构中常见晶面和晶向的三轴指数与四轴指数

六方晶体系中，三指数可以通过变换公式转变为四指数。

1）晶向指数的变换：$[UVW]\Rightarrow[uvtw]$

$$\begin{cases} u=\frac{1}{3}(2U-V) \\ v=\frac{2}{3}(2V-U) \\ t=-\frac{1}{3}(U+V) \\ w=W \end{cases} \quad (1-1)$$

这样三指数［$UVW$］即可通过式(1－1)换算成四指数［$uvtw$］。

2）晶面指数的变换：$(hkl)\to(hkil)$

晶面指数的变换比较简单，只需在三指数$(hkl)$中增加一个指数 $i$ 就可构成四指数$(hkil)$，其中 $i$ 为前两指数代数和的相反数，即 $i=-(h+k)$。六方结构中常见的三指数与四指数参见图 1.10。

## 1.5　晶体的微观对称和空间群



### 1.5.1　晶体的微观对称

前面讨论了晶体的宏观对称性，它仅反映了晶体有限外形的对称性，而晶体的外形仅仅是其内部质点规则排列的一种宏观体现，因此，要完整了解晶体的结构，还要了解晶体内部的微观对称性。晶体结构＝点阵结构＋结构基元，点阵结构是无限的，它的对称属于无限点阵的对称，即微观对称。显然微观对称与宏观对称既有区别又有联系，主要体现在：1. 晶体的点阵结构中，平行于任何一个对称元素必有无穷多个与之相同的对称元素；2. 出现平移操作。微观对称元素除了宏观对称元素外，还有与平移相关的对称元素。显然，宏观对称元素不仅适用于宏观对称，也适用于微观对称，但微观对称元素仅适用于微观对称。当同时考虑晶体的微观对称性和宏观对称性时，对称元素的组合就构成了空间群，从而完整的反映了晶体结构。微观对称元素主要包括平移轴、滑移面和螺旋轴 3 种。

1）平移轴

平移轴为假想的一根轴，点阵沿此直线移动一定的距离，可使点阵的相同部分重复，即点阵复原。能使点阵复原的最小移动距离既点阵周期称为平移矢量，将阵胞分别沿三维方向进行平移操作时，即可获得晶体的空间点阵。

空间点阵中，任意一行或列均是平移轴，空间点阵有无穷多的平移轴，平移轴的结合构成平移群，空间点阵共有 14 种，即平移群也有 14 种。平移轴对称元素与宏观对称元素组合形成以下两个重要的微观对称元素。

2）滑移面(反映——平移)

滑移面是点阵结构中的一个假想面，点阵结构按该平面反映后再沿此平面的平行方向平移一定距离，点阵结构复原。滑移面是复合对称元素，其操作是反映和平移的复合操作。滑移面按其滑移方向和平移矢量可以分为 $a$、$b$、$c$、$n$、$d$ 五种（表 1－6），$a$、$b$、$c$ 为 3 个基矢方向的轴滑移面，平移矢量分别为 $1/2a$、$1/2b$、$1/2c$，其中 $a$、$b$、$c$ 为三维基矢；$n$ 表示对角线滑移面，平移矢量分别为 $1/2(a+b)$、$1/2(b+c)$、$1/2(c+a)$、$1/2(a+b+c)$；$d$ 为金刚石滑移面，其平移矢量可为 $1/4(a+b)$、$1/4(b+c)$、$1/4(a+c)$、$1/4(a+b+c)$。

**表 1-6　滑移面按滑移方向和移距分出的 *a*、*b*、*c*、*n* 和 *d* 五种类型**

| 滑移面 | | 平移方向 | 平移距离 | 说明 |
|---|---|---|---|---|
| $m$ | | — | 0 | |
| 轴向滑移 | $a$ | $a$ | $\frac{1}{2}\vec{a}$ | $\vec{a}$：沿 $x$ 轴方向的结点间距 |
| | $b$ | $b$ | $\frac{1}{2}\vec{b}$ | $\vec{b}$：沿 $y$ 轴方向的结点间距 |
| | $c$ | $c$ | $\frac{1}{2}\vec{c}$ | $\vec{c}$：沿 $z$ 轴方向的结点间距 |
| 对角线滑移 | $n$ | $(a+b)$或$(b+c)$或$(a+c)$ | $\frac{1}{2}(\vec{a}+\vec{b})$或$\frac{1}{2}(\vec{b}+\vec{c})$或$\frac{1}{2}(\vec{a}+\vec{c})$ | $(\vec{a}+\vec{b})$、$(\vec{b}+\vec{c})$、$(\vec{a}+\vec{c})$分别是沿着 $x$ 轴和 $y$ 轴，$y$ 轴和 $z$ 轴和 $z$ 轴三个轴单位的矢量和 |
| 金刚石型滑移 | $d$ | | $\frac{1}{4}(\vec{a}+\vec{b})$或$\frac{1}{4}(\vec{b}+\vec{c})$或$\frac{1}{4}(\vec{a}+\vec{c})$ | |

3）螺旋轴(旋转——平移)

螺旋轴为点阵结构中的假想轴，当点阵结构绕其直线旋转一定角度后，再沿该直线方向平移一定距离，点阵结构复原。螺旋轴也是复合对称元素，对应的操作为旋转与平移的复合操作。

螺旋轴的国际符号为 $n_s$，$n$ 表现得螺旋轴的轴次，$s$ 表示小于 $n$ 的正整数。螺旋轴同样受点阵结构周期性的制约，$n$ 的取值为 1、2、3、4、6．相应的基转角 $\alpha$ 为 360°、180°、120°、90°、60°。平移矢量为 $\tau$，$\tau=\frac{s}{n}t$，$\tau$ 是与 $t$ 平行的单位矢量，即基矢量，大小为点阵周期。注意：不能称 $\tau$ 为螺旋距，$\tau$ 易与基矢量相混。螺旋轴根据轴次和平移矢量的不同，共有 11 种：$2_1$、$3_1$、$3_2$、$4_1$、$4_2$、$4_3$、$6_1$、$6_2$、$6_3$、$6_4$、$6_5$。

宏观对称可视为平移矢量为零($\tau=0$)即不含平移的同次螺旋轴。螺旋轴有左旋(左手系)、右旋(右手系)和中性(左右手旋均可)之分。当 $s<\frac{n}{2}$时，为右旋；当$s>\frac{n}{2}$时，为左旋；当 $s=\frac{n}{2}$时，为中性，即左旋与右旋等效。显然 11 种螺旋轴中，$3_1$、$4_1$、$6_1$、$6_2$ 属于右螺旋轴；$3_2$、$4_3$、$6_4$、$6_5$ 属于左螺旋轴；$2_1$、$4_2$、$6_3$ 为中性螺旋轴。



### 1.5.2　晶体的空间群及其符号

将晶体结构中所有的对称元素，即旋转轴、对称面、对称中心、倒转轴、平移轴、螺旋轴和滑移面进行组合，就构成了晶体结构的空间群，同一个点群可隶属于多个空间群，空间群的数目远多于点群，共有 230 种(参见附录 3)。尽管空间群有 230 种，但其中有 80 多个在晶体结构中还没有找到实例，反映大多数晶体结构对称性的空间群只有 100 个左右，其中重要的有 30 多个，特别重要的只有 15～16 种。空间群符号有两种：①圣富利斯符号：在其点群符号右上方加上一个指数，表示属于这个点群中的不同空间群，例如单斜晶系的 $C_{2h}$ 点群中共包含六种空间群，分别以 $C_{2h}^1$、$C_{2h}^2$、$C_{2h}^3$、$C_{2h}^4$、$C_{2h}^5$ 及 $C_{2h}^6$ 来表示。这种符号不能立即告诉人们某一种空间群的特征对称要素。②国际符号。

空间群的国际符号由两部分组成，第一部分的大写字母表示平移群的符号，即布拉维格子的符号，四种点阵型式：$P$ 为原始格子(对于三方菱面体格子为 $R$)，$I$ 为体心格子，$C$ 为底心格子，$F$ 为面心格子；第二部分类似于点群的国际符号，由 3 个位组成(可以是三个或两个或一个符号)表示该空间群在各晶系所规定方位的主要对称元素(各晶系方位的规定及对称元素与

方位位置关系见表1-3和表1-4)。不过此时某些宏观对称元素符号换成了含平行操作的微观对称元素符号。因此空间群的国际符号包含了点阵类型和对称元素的组合。空间群 $I4_1/amd$，第一部分为大写字母 $I$，表示平移群的符号为 $I$，即布拉菲点阵结构为体心格子；第二部分 $4_1/amd$，其相应的点群为 $4/mmm$，完整式是 $4/m^2/m^2/m$，对称元素的组合 $L^4 4L^2 5PC$，有一高次轴 $L^4$，故属于四方晶系，3个位的取向分别为 $c$、$a$、$(a+b)$。在其晶体结构中，$c$ 方向为螺旋轴 $4_1$ 方向，与其垂直方向有一个滑移面 $a$，垂直于 $a$ 方向有一对称面 $m$，垂直于 $(a+b)$ 方向有一滑移面 $d$。再如空间群 $Pnma$，第一部分 $P$ 表示布拉菲点阵格子。第二部分 $nma$，为宏观对称元素的组合，相应的点群是 $mmm$，完整式 $2/m\ 2/m\ 2/m$，对称要素的组合为 $3L^2 3PC$，为斜方晶系，三个位的取向分别是 $a$、$b$、$c$。符号 $nma$ 分别表示晶体的微观结构在 $a$ 方向存在滑移面 $n$，在 $b$ 方向有对称面 $m$，在 $c$ 方向有滑移面 $a$。

以 NaCl 为例具体说明。讲 NaCl 晶体结构时说它属 $Fm3m$ 空间群是什么意思呢？这个空间群符号中的 $F$ 系指 NaCl 的点阵，属面心立方型，其后的 $m$ 表示垂直于 $a$ 方向上(即平行于(100)晶面方向)有对称面，后面的3表示沿立方体晶胞体对角线的方向即(111)方向有三次对称轴，最后的 $m$ 则表示垂直于立方体面对角线方向即平行于(110)晶面方向上也有对称面。又如金刚石晶胞，它属于 $Fd3m$ 空间群，系指金刚石结构也属于面心立方，且在平行于(100)晶面方向有滑移面，其平移距离为 $(b_0+c_0)/4$，后面的3和 $m$ 就和 NaCl 晶胞结构的对称性一样了。再如后面将要讲到的高岭石，它属 $P_1$ 空间群，它是简单点阵，在 $a$ 方向上有一个1次对称轴，不难看出高岭石属于三斜晶系，对称性很差。

拓展阅读

### 固态物质家族的“另类”成员——准晶体

以色列科学家丹尼尔-谢赫特曼(Daniel Shechtman)因发现准晶体获得2011年诺贝尔化学奖。

准晶是一种介于晶体和非晶体之间的固体。准晶具有完全有序的结构，然而又不具有晶体所应有的平移对称性，因而可以具有晶体所不允许的宏观对称性。准晶体的发现，是20世纪80年代晶体学研究中的一次突破。

1982年4月8日，谢赫特曼休假期间在位于美国约翰·霍普金斯大学研究铝锰合金时，发现一种特殊的“晶体”。他借助电子显微镜获得一幅电子衍射图，发现它似乎具有5次对称性，显现长程有序性。而依据那个时期的理论，晶体不可能具有5次对称性，而非晶体则没有长程有序性，具有此种原子排列方式的固体物质是不存在的。因此，谢赫特曼的发现在当时引起极大争议。为维护自己的发现，他被迫离开当时的研究小组，但这一发现促使科学家开始重新思考对物质结构的认知。一年后，谢赫特曼返回位于以色列北部城市海法的以色列工学院，继续与材料学专家伊兰·布勒希一道从事非晶体研究。两人1984年与美国科学家约翰·卡恩和法国晶体学家丹尼斯·格拉蒂亚斯合作发表论文，描述制出准晶体的具体方法，在急冷凝固的Al Mn合金中发现了具有五重旋转对称但并无平移周期性的合金像，在晶体学及相关的学术界引起了很大的震动。不久，这种无平移同期性但有位置序的晶体就被称为准晶体。不过，这篇论文仍旧没有打消一些知名科学家对准晶体理论的疑问。1987年，法国和日本科学家制出足够大的准晶体，可以经由X射线和电子显微镜直接观察，并在俄罗斯一条河流的矿物样本中发现了天然准晶体，瑞典一家公司也在一种钢中发现准晶体，这种准晶体如同盔甲一般增加材料强度，准晶体的存在终被证实。至此，谢赫特曼的理论终于得到科学界的认可。尽管有关准晶体

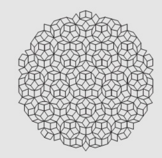
的组成与结构规律尚未完全阐明，它的发现在理论上已对经典晶体学产生很大冲击，以致国际晶体学联合会最近建议把晶体定义为衍射图谱呈现明确图案的固体(any solid having an essentially discrete diffraction diagram)来代替原先的微观空间呈现周期性结构的定义。

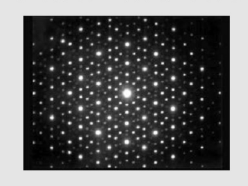
准晶体已被开发为有用的材料。例如，组成为铝—铜—铁—铬的准晶体具有低摩擦系数、高硬度、低表面能以及低传热性，正被开发为炒菜锅的镀层；Al65Cu23Fe12 十分耐磨，被开发为高温电弧喷嘴的镀层。作为热和电的不良导体，准晶体可用于制作温差电材料，可把热能转换为电能。另外，准晶体的潜在应用领域包括制作节能发光二极管和发动机绝热材料。

事实上，中国科学家对准晶的研究起步并不晚，并曾对这一诺奖成果的验证作出过重要贡献。只是由于历史原因，与此次诺奖擦身而过。

在到底是准晶，还是孪晶？的论战中，中国科学家独树一帜，为最终达成准周期晶体概念共识提供了有力的佐证。1980 年，在中国科学院金属研究所工作的郭可信向中科院领导立下“军令状”，引进当时最为先进的 JEM200CX 高分辨率电子显微镜。三年后他带领的团队果然取得突破性进展，在高温合金中分离出来的 Laves 相、Frank－Kasper 相及 C 相的单晶衍射图中，都发现有五次对称分布的强斑点。随后，郭可信又安排研究生张泽(现著名材料科学家、中国科学院院士)进行钛镍合金实验，另一名研究生蒋维吉开展镍锆合金实验，深入推进这项研究。1984 年 11 月，张泽在中科院金属所的高分辨率电子显微镜下得到五次对称的电子衍射图。为进一步弄清情况，郭可信让张泽在 1985 年春节探亲期间，去上海硅酸盐所进行大角度倾转实验。此时，郭可信看到了谢赫特曼发表在《物理评论快报》上有关发现铝锰准晶的论文，并把情况告知远在上海的张泽。1985 年 2 月，张泽在钛镍合金中如期发现了五次对称准晶。这也是全世界第一次在过渡族金属合金中观察到准晶，扩大了准晶出现的合金范围。随后，郭可信团队对其微观结构进行了细致的电子衍射和高分辨电子显微像观察。与此同时，蒋维吉也在急冷的镍锆合金中得到了五次对称电子衍射图。经仔细分析，这是由镍锆相的 10 次旋转孪晶产生的，与准晶的高分辨像点呈非周期性五次旋转对称分布迥然不同。1985 年，张泽为第一作者的准晶研究论文《一种具有 20 面体点群对称的新相》、蒋维吉为第一作者的孪晶研究论文《急冷镍锆合金的十重孪晶》，同时发表在英国《哲学研究 A》杂志上。中国科学家为准晶地位的确立作出了重要贡献。法国晶体学家格雷迪雅斯，也是与谢赫特曼一同发表准晶论文的第三作者，称张泽发现的五次对称钛镍准晶相为“China Phase”(中国相)。蒋维吉得到的孪晶高分辨像，后来在很多地方刊出，作为十次孪晶的“标准照”。这从另一个角度证明了五次对称准晶不是孪晶。“我们的发现是独立的，并且与谢赫特曼的研究属于不同的研究体系。”当年在金属所负责指导准晶研究工作的中国科学院院士、材料科学家叶恒强说。郭可信带领的团队，一举将中国的准晶和电子显微研究带入了世界前列，并在随后的 20 多年中，一直与美国和日本并列“准晶研究三雄”。

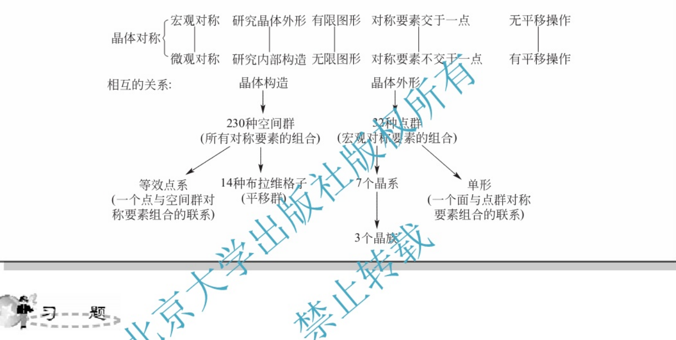






# 本 章 小 结

本章介绍了空间点阵、晶胞等定性描述晶体中质点排列周期性的基本概念。晶胞参数、晶面指数、晶向指数等定量描述晶体中质点周期性、规则性排列的基本概念，它们与描述晶体对称性的宏观及微观对称要素一起构成描述晶体结构的结晶学基础知识。晶体分属7个晶系3个大的晶族。






## 习题

1.1 名词解释：等同点、结点、空间点阵、晶体、对称、对称型、晶系、晶类、布拉维格子、晶胞、晶胞参数、晶体定向、晶面指数、晶向指数、晶带轴定律。

1.2 略述从一个晶体结构中抽取点阵的意义和方法。空间点阵与晶体结构有何对应关系？

1.3 什么叫对称性？晶体的对称性有何特点，为什么？

1.4 晶体中有哪些对称要素？国际符号分别为什么？

1.5 试找出正四面体、正八面体和立方体中的所有对称元素，并确定其所属点群、晶系。

1.6 根据什么将14种布拉维点阵分成七个晶系？各晶系特点如何？为什么14种布拉维点阵中有正交底心而无四方底心和立方底心点阵型式？以图说明。说明七个晶系的对称特点及晶体几何常数的关系。

1.7 什么叫单位平行六面体(或单位)？在三维点阵中选取单位平行六面体应遵循哪些原则？为什么？

1.8 $a\neq b\neq c$，$\alpha=\beta=\gamma=90$度的晶体属于什么晶系？$a\neq b\neq c$，$\alpha\neq\beta\neq\gamma\neq 90^\circ$的晶体属什么晶系？能否据此确定这两种晶体的布拉维点阵？

1.9 一个四方晶系晶体的晶面，其上的截距分别为$3a$、$4a$，$6c$，求该晶面的晶面指数。

1.10　四方晶系晶体 $a=b$，$c=a/2$。一晶面在 $X$、$Y$、$Z$ 轴上的截距分别为 $2a$，$3b$ 和 $6c$。给出该晶面的密勒指数。

1.11　某一晶面在 $x$、$y$、$z$ 三个坐标轴上的截距分别为 $1a$，$\infty b$，$3c$，求该晶面符号。

1.12　在正交简单点阵、底心点阵、体心点阵、面心点阵中分别标出(110)、(011)、(101)三组晶面，并指出每个晶面上的结点数。

1.13　在立方晶系中画出下列晶面：a)(001)；b)(110)；c)(111)。在所画的晶面上分别标明下列晶向：a) [210]；b) [111]；c) [101]。

1.14　试说明在等轴晶系中，$(\bar{1}11)$、$(\bar{1}\bar{1}1)$、(222)、(110)与(111)面之间的几何关系。

1.15　以六方格子为单位，画出相应的空间格子构造(0001)面投影图。

1.16　在立方晶系晶胞中画出下列晶面指数和晶向指数：(001)与 $[2\bar{1}0]$，(111)与 $[11\bar{2}]$，$(1\bar{1}0)$与 [111]，$(\bar{3}\bar{2}2)$与 [236]，(257)与 $[11\bar{1}]$，(123)与 $[1\bar{2}1]$，(102)，$(11\bar{2})$，$(\bar{2}1\bar{3})$，[110]，$[11\bar{1}]$，$[1\bar{2}0]$，$[\bar{3}21]$。

1.17　试解释对称型 $4/m$ 及 $\bar{3}2/m$ 所表示的意义是什么。

1.18　试用点的坐标表示金刚石的结构，指出结构类型，所属晶系，并找出金刚石结构中的 4 次螺旋轴和平移量。

1.19　试说明空间群符号 $P4_2/mnm$ 所表达的意义。

1.20　石墨分子为一个个等六边形并置的无限伸展的层形结构，碳原子处于每个六边形的角顶。请画出它的平面结构图，并从这样的平面结构中取出晶胞。若已知结构中相邻碳原子间距离 0.142nm，请指出晶胞中基本向量 $a$、$b$ 的长度和它们之间的夹角。每个晶胞中含几个碳原子？包括几个 C—C 化学键？写出晶胞中每个碳原子的坐标。

# 第2章 晶体化学基本原理






| 知识要点 | 掌握程度 | 相关知识 | 应用方向 |
|---|---|---|---|
| 晶体键合类型 | 理解、掌握 | 离子键，离子晶体，共价键，共价晶体，金属键，金属晶体，范德瓦尔斯键，分子晶体，氢键，氢键晶体 | 晶体成键方式与晶体相关性质之间的关系 |
| 离子晶体结构特征，密堆积原理，配位多面体 | 理解、掌握 | 等径球密堆，不等径球密堆，晶格能，结晶化学定律，鲍林规则 | 理论指导晶格堆积方式及晶体稳定性判断 |
| 晶体场理论和配位场理论 | 了解 | 能级分裂，稳定化能，八面体择位能，姜-泰勒效应 | 解释过渡元素化合物晶体结构及现象 |

## 导入案例

尖晶石型锂锰氧化物 $LiMn_2O_4$ 以其原材料资源丰富、成本低、安全性好、无污染、易制备等优点而成为动力锂离子电池正极材料的首选，但其较差的循环性能限制了其应用。$LiMn_2O_4$ 材料所具有的 John - Teller 效应是影响其循环寿命的重要因素。在 $LiMn_2O_4$ 中，$Mn^{3+}$ 的电子组态为 $d^4$，这些 d 电子不均匀地占据着八面体场作用下分裂的 $d$ 轨道上，导致氧八面体偏离球对称，畸变为变形的八面体构型，即所谓的 John - Teller 效应。John - Teller 效应一般发生在低电位下，但是在 3.5 - 4.5V 循环时，由于 John - Teller 效应而引起尖晶石结构的破坏，导致锂离子电池性能变差。$LiMn_2O_4$ 在放电时，沿固体颗粒的径向扩散，如在动力学平衡条件下，$Li^+$ 有足够的时间扩散到 $LiMn_2O_4$ 基体中，但是实际的充放电过程是动力学非平衡过程，没有足够的时间让 $Li^+$ 从 $LiMn_2O_4$ 颗粒的表面扩散到基体，这可能会造成 $Li^+$ 在颗粒表面富集，即当尖晶石颗粒内部仍处于组成 $Li_{1-x}Mn_2O_4$ 时，其表面部分已过放电成 $Li_{1+x}Mn_2O_4$，表面过分锂化的结果是导致颗粒表面 $Mn^{3+}$ 含量的增加，Mn 的平均氧化态降低，产生 John - Teller 效应，形成四方晶系。表面四方晶系与颗粒内部立方晶系不相容，颗粒内部应力增加，这样会造成循环过程中颗粒的粉化，减小颗粒之间的有效接触，极大地影响电导性和锂离子的扩散，造成容量损失。




锂离子电池、应用及其构造



晶体化学又称结晶化学，是研究晶体结构、组成和性质之间相互关系和规律的一门学科。晶体的性质由晶体的化学组成和结构决定，而晶体的化学组成与结构之间又存在着密切的内在关系。研究晶体结构中质点的几何关系、质点间的物理化学作用，可以预测、判断晶体的结构和性质。

## 2.1 晶体中的化学键类型

晶体是具有空间格子构造的固体，也就是说，晶体中的质点(离子、原子和分子)在空间的排列是很有规律的。然而，质点间必须具有一定的结合力，才能保证它们在晶体内固定的位置上作有规则的排列。原子和原子(或离子)间比较强烈的相互作用就是化学键。原子之间的相互作用可以形成分子，也可以形成晶体。其相互作用的化学键类型主要有离子键、共价键及金属键。在液体分子或分子型晶体的分子之间还有一种相互作用力很弱的范德华引力(简称范氏力)。一般认为这是一种物理作用，故不属于化学键范围。还有一种性质介于化学

键及范氏力之间的作用力，即氢键。

### 2.1.1 离子键和离子晶体

离子晶体在无机材料中占有重要地位，构成离子晶体的基本质点是电负性差较大的原子在结合时失去或得到电子形成的正负离子，它们之间以静电作用力(库仑力)相结合，如图2.1(a)所示。离子键要求正负离子作相间排列，而且这种排列要尽量使异号离子之间吸引力达到最大，而又使同号离子之间的相互斥力为最小。

典型的金属元素原子(低电负性)与非金属元素原子(高电负性)化合时，如 NaCl、LiF、SrO、BaO 等都是离子晶体，陶瓷材料中很多金属氧化物(例如 $Al_2O_3$、$TiO_2$ 等)以及三元及多元化合物(例如尖晶石 $MgO \cdot Al_2O_3$)、锆钛酸铅 $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$)等都可以归属于离子晶体。

离子晶体依靠离子键将原子结合而成为晶体，不可能在晶体中分出单个的分子来，可以把整个晶体看成是一个庞大的分子。离子晶体中的各个离子可以近似地看成是外围蒙有一层电子云的圆球。任一离子的电子云都有其独立性，电荷是呈球形对称分布的，离子无论在哪个方向上都可以与具有相反电荷的离子相结合，因此，离子键没有方向性。并且离子同时可以与几个异号离子相结合(可以直接键合的异号离子数与阴、阳离子半径有关)，所以离子键也没有饱和性。决定离子晶体结构的因素就是正负离子的电荷以及几何因素(正负离子的半径比及离子的最密堆积)。离子晶体一般都有较高的配位数。

在离子晶体中很难产生可以自由运动的电子，因此离子晶体都是良好的绝缘体，例如云母、刚玉、尖晶石等均是很好的绝缘材料，但是在熔融态或溶液中(如 NaCl 的水溶液)正、负离子在外电场作用下可以自由地运动，因此就有良好的导电性。离子晶体中离子的外层电子比较牢固地束缚在离子外围。可见光的能量通常不足以使其外层电子激发，因此它不吸收可见光。典型的离子晶体常常是无色透明的。离子晶体中正负离子的结合是比较牢固的，因此其硬度较大，熔点也较高。当离子间发生滑移时很容易引起同号离子间斥力而破碎，因此有离子晶体构成的材料都比较脆。

### 2.1.2 共价键和共价晶体

共价键是由两个或多个电负性差不大的原子(高电负性)依靠“共用电子对”构成，如图2.1(b)所示，其本质要比离子键复杂得多。氢分子中两个氢原子的结合是最典型的共价键结合，量子力学理论能对氢分子共有电子所产生的键能作出很满意的处理。共价键在有机化合物中是非常普遍的，共价晶体在无机非金属材料中也占有重要地位。在共价晶体中按规则排

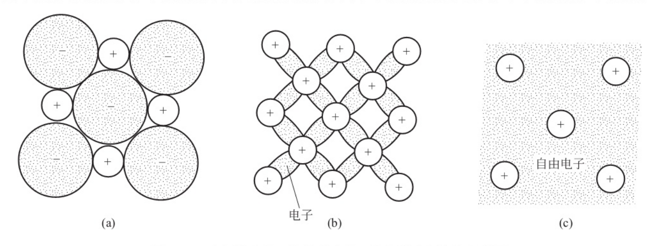



图2.1 离子键(a)，共价键(b)，金属键(c)结合示意图

列的质点是中性原子，原子间以共有电子对相结合。如金刚石(C)、研磨材料金刚砂(SiC)、高温陶瓷氮化硅($Si_3N_4$)、氮化硼(BN)以及半导体材料硅(Si)、砷化镓(GaAs)等都是属于共价晶体。原子结构的理论表明，除 $s$ 轨道的电子云是球形对称外，其他轨道如 $p$、$d$ 等的电子云都有一定的方向性。在形成共价键时，为使电子云达到最大限度的重叠，共价键就有方向性，键的分布严格服从键的方向性。当一个电子和另一电子配对以后，就不能再和第三个电子配对了，这就是共价键的饱和性。因此共价晶体中各个键之间都有确定的方位，配位数比较小。在共价晶体中束缚在相邻原子间的共有电子对不能自由运动，因此共价晶体的导电能力也很差。总之，共价晶体具有结构稳定、熔点高、硬度大而有脆性等特点。

### 2.1.3 金属键和金属晶体

周期表中Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ族元素原子(低电负性)的单质晶体是典型的金属晶体。这些元素由于原子的最外层电子数少，趋向于失去电子而成为正离子。这些电子不像共价键那样主要为两个原子所共有，而是为所有的正离子所共有，因此它们可以在整个晶体的质点之间运动，称为自由电子。整个晶体就是靠这些共有的自由电子与各金属正离子之间的静电引力结合起来的。

金属晶体的结构主要由几何因素决定，即符合最密堆积原理，因此金属的晶体结构大多具有高对称性和高配位数，为 8 到 12。金属晶体中自由运动的电子浓度高，具有高电导率。当温度升高时，正离子的热振动加剧而干扰自由电子的运动，使电阻加大，故具有负的电阻温度系数。自由电子可被可见光激发，故金属晶体不透明而有金属光泽。金属晶体靠自由电子与金属正离子间作用相结合，没有方向性，因此可以形变而不破坏其结合状态，具有良好的延展性，便于机械加工。



### 2.1.4 范氏力和分子晶体

范氏力是一种分子偶极矩之间的作用力。它包括色散力、诱导力和取向力三部分。

范氏力可以存在于液体分子之间，也是分子晶体中的主要结合力。分子晶体的基本质点是分子，分子内原子主要是靠共价键结合的。大部分有机化合物的晶体和惰性气体元素的晶体都是分子晶体。分子晶体在形成时不发生价电子的转移和共用，分子与分子之间以范氏力相结合，这是一种很微弱的结合力。因此分子晶体的熔点和硬度都很低，很多分子晶体在室温下是气态。

以范氏力为主要结合力的分子晶体在陶瓷材料中几乎没有，但这种结合力在各种晶体的粉末颗粒之间以及各种层状硅酸盐如滑石、云母等层与层之间却普遍存在。

### 2.1.5 氢键和氢键晶体

氢原子在分子中与一个原子 A 键合时，还能形成与另一个原子 B 的附加键，这个键称为氢键。B 原子可以是在同一个分子中的原子，也可以在别的分子中。若 B 和 A 都是电负性很强的原子(如 F、O、N 等)，那么氢键也就较强。氢键的产生主要是由于氢与 A 原子间形成共价键时，共有电子对向 A 原子强烈偏移，这样氢原子几乎变成一个半径很小的带正电荷的核，因此这个氢原子还可以和 B 原子相互吸引形成附加键。所以从这个意义上说氢键可以看成是带有方向性的很强的范氏力，氢键的结合能大约有 $0.2\times10^5$ J/mol。比起离子键、共价键等化学键来说这是很小的，但在许多情况下具有重要作用。例如铁电晶体磷酸二氢钾($KH_2PO_4$)就有氢键的结合，在过居里点时相变过程所产生的自发极化与质子 $H^+$ 的有

序排列密切相关。又如许多含 $OH^-$ 离子的陶瓷晶体内部的结合，以及陶瓷表面水蒸气的吸附等都有氢键的作用。因为氢原子和与它配对的那个原子比较靠近一些，故一般写成 A－H…B。以氢键结合起来的晶体称为氢键晶体，冰就是这种晶体的例子。

很多分子或晶体中原子间的作用力也不能单纯地用一种单一的键型来概括。表 2－1 比较了各种类型的晶体的结构特征和性质，可供参考。

**表 2－1　各种类型的晶体的结构特征和性质对比**

| 晶体类型 | 离子晶体 | 共价晶体 | 金属晶体 | 分子晶体 |
|---|---|---|---|---|
| 晶体结构 | 键无方向性，但正负离子必须尽可能地相间排列，配位数较高 | 键有方向性和饱和性，配位数较低 | 键无方向性，很高的配位数 | 键无方向性，分子密堆 |
| 键强度 | 中强至强 | 中强至强 | 有强有弱 | 弱 |
| 力学性质 | 强度高，硬度大而脆，无延展性 | 强度高，硬度大，脆，无延展性 | 强度、硬度有高有低，延展性好 | 强度低，硬度小 |
| 热学性质 | 低膨胀，高熔点，熔体内为离子 | 低膨胀，高熔点，熔体内为原子 | 熔点高低不一，导热性好 | 高膨胀，低熔点，熔体内为分子 |
| 电学性质 | 绝缘体，熔体导电 | 绝缘体，半导体，熔体不导电 | 良导体 | 绝缘体，熔体不导电 |
| 光学性质 | 较高折射率，完整晶体多为透明 | 高折射率 | 高反射率，不透明 | 为各分子的性质 |
| 典型举例 | 氯化钠 | 金刚石 | 铜、铝 | 有机分子晶体 |



## 2.2　离子晶体结合能

离子晶体的晶格能反映了晶体的稳定性，决定和影响了许多晶体物理性质，本节简要介绍离子晶体结合能的静电学和热化学计算方法。

### 2.2.1　结合能和晶格能的概念

在一定温度(绝对零度)时，由气态自由质点结合成离子晶体时，体系的内能改变量，即体系放出的能量，称为离子晶体结合能，也称为晶体质点相互作用势能；相反把晶体拆散为同温度的气态自由质点所需能量，称为晶体的晶格能。因此，晶格能在数值上等于晶体质点间作用势能或结合能，但符号相反。按照这种定义，晶格能为负值，负数的绝对值越大，晶体越稳定。单位通常采用 J/mol。

### 2.2.2　晶格能的静电学计算法

在离子晶体中可将正负离子看成不等径的刚性球体，因而在计算晶格能时，晶体中离子的势能可看作各对离子相互作用的势能之和，这就是静电学计算方法的出发点。这一方法是玻恩、朗德(M. Born、A. Landé)于 1918 年提出的二元离子晶格能方程。由离子的电荷、空

间排列等结构数据，从理论上计算晶格能。

设离子晶体中，离子间的库仑势能为 $E_C$，离子靠近时，相邻离子的核外电子云交迭引起的排斥能为 $E_B$，则晶体的总势能为($E_C+E_B$)。

1. 库仑势能 $E_C$ 的计算

设正负离子的电价分别为 $Z_+$ 和 $Z_-$，则其电荷数分别为 $Z_+e$ 和 $Z_-e$。就一对离子体系而言，若其正负离子间距为 $R$，则其正负间相互作用的吸引势能为

$$E_C=-\frac{Z_+Z_-e^2}{4\pi\varepsilon_0 R} \tag{2-1}$$

对于含有众多对正负离子的晶体而言，体系的总库仑势能除了与 $R$ 有关外，还与正负离子的排列方式即离子的配位数有关。实际晶体中正负离子间的势能关系比起两个离子间的关系要复杂得多。例如对于 NaCl 晶体来说，每一个离子周围有 6 个等距离($R$)的异号原子，而次近邻$\sqrt{2}R$ 处又有 12 个同号离子，如此一层一层向外推算，考虑到这种结构因素的影响，上式还应乘以一个常数 $A$，即

$$E_C=-\frac{Z_+Z_-e^2}{4\pi\varepsilon_0 R}\cdot A \tag{2-2}$$

式中 $A$ 是与离子结构类型有关的常数，称为马德隆(Madelung)常数。各种结构型离子晶体的 A 值列于表 2-2。



**表 2-2 马德隆常数 A**

| 晶体构型 | 离子配位数比 | $A$ 值 | 晶体构型 | 离子配位数比 | $A$ 值 |
|---|---|---|---|---|---|
| NaCl 型 | 6∶6 | 1.7476 | $CaF_2$ 型 | 8∶4 | 2.5194 |
| CsCl 型 | 8∶8 | 1.7627 | $Cu_2O$ 型 | 2∶4 | 2.0578 |
| 立方 ZnS 型 | 4∶4 | 1.6381 | $TiO_2$ 型 | 6∶3 | 2.408 |
| 六方 ZnS 型 | 4∶4 | 1.6413 | $\alpha-Al_2O_3$ 型 | 6∶4 | 4.1719 |

对于一摩尔离子晶体来说，总共有 $N_0$ 对正负离子($N_0$ 为阿佛伽德罗常数 $6.023\times10^{23}$)，因此一摩尔离子晶体总库伦势能为

$$E_C=-N_0\frac{Z_+Z_-e^2}{4\pi\varepsilon_0 R}\cdot A \tag{2-3}$$

2. 排斥能 $E_B$ 的计算

离子晶体中相邻离子的电子云重迭时，由于排斥作用而产生的排斥势能 $E_B$ 也是离子间距离的函数。这种排斥作用只有在距离很近时才起作用，并随着距离增大而迅速减弱。离子晶体中的排斥势能由玻恩根据实验结果提出

$$E_B=\frac{B}{R^n} \tag{2-4}$$

式中 $B$ 为与晶体构型有关的常数。各晶型的 $B$ 大致与其配位数成正比。$n$ 称为玻恩指数，与离子的电子构型有关。玻恩指数 $n$ 与离子的电子构型关系见表 2-3。

**表 2-3 玻恩指数 *n* 与离子的电子构型关系**

| 离子的电子构型 | He | Ne | Ar($Cu^+$) | Kr($Ag^+$) | Xe($Au^+$) |
|---|---|---|---|---|---|
| $n$ | 5 | 7 | 9 | 10 | 12 |

3. 离子晶体的总势能 $E$

将式(2-3)与式(2-4)加和就得一摩尔离子晶体的总势能，其表达式为

$$E=-N_0\frac{Z_+Z_-e^2}{4\pi\varepsilon_0 R}\cdot A+\frac{B}{R^n} \tag{2-5}$$

现在来求常数 $B$ 的表达式。将势能 $E$ 对距离 $R$ 微分，即

$$\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}R}=\frac{d}{\mathrm{d}R}\left[-N_0\frac{Z_+Z_-e^2}{4\pi\varepsilon_0 R}\cdot A+\frac{B}{R^n}\right] \tag{2-6}$$

当 $R$ 为体系正负离子的平衡距离 $R_0$ 时，体系势能最低，即$\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}R}=0$，从而可解得

$$B=\frac{N_0AZ_+Z_-e^2}{4\pi\varepsilon_0 n}R_0^{n-1} \tag{2-7}$$

将式(2-7)代入式(2-5)整理后得离子距离为 $R_0$ 时的晶体势能 $E_0$ 为

$$E_0=-\frac{N_0AZ_+Z_-e^2}{4\pi\varepsilon_0 R_0}\left(1-\frac{1}{n}\right) \tag{2-8}$$

此式称为玻恩-朗德离子晶体势能公式。

4. 离子晶体的晶格能 $U$

由于玻恩指数为大于1的数，所以式(2-8)中的 $E_0$ 始终为负值。这表示由正负离子形成晶体时，应放出能量。相反，如果将晶体拆散为相互远离的正负离子时，将消耗能量，这个能量在数值上应等于正负离子的作用势能，但符号相反，称为离子晶体的晶格能，常以符号 $U$ 表示，所以有

$$U=-E_0=\frac{N_0AZ_+Z_-e^2}{R_0}\left(1-\frac{1}{n}\right) \tag{2-9}$$

此式通常称为离子晶体的玻恩公式。

下面以 NaCl 晶体为例，利用式(2-9)计算 1mol 晶体的晶格能。已知 NaCl 晶体的点阵常数 $a$ 为 0.5628nm，正负离子的平衡距离为 0.2814nm，$Z_+=Z_-=1$，查表知玻恩指数取 8，$A=1.7476$，将这些数值代入式(2-9)中，便得晶体的晶格能 $U=753$kJ/mol。



### 2.2.3 晶格能的玻恩—哈伯(Born-Haber)热化学循环计算法

按晶格能的含义，其值为 1mol 的离子晶态化合物中的正负离子拆散为气态离子时所需要的能量。还以 NaCl 晶体为例，其晶格能可用下式表示

$$\mathrm{NaCl}_{(晶)}\rightarrow\mathrm{Na}^+_{(气)}+\mathrm{Cl}^-_{(气)}+U \tag{2-10}$$

但式中 $U$ 值不能直接用实验方法测定。玻恩和哈伯设计了下列热化学循环。根据该循环可用热化学实验数据计算

$$\mathrm{Na}_{(晶)}+\frac{1}{2}\mathrm{Cl}_{2(气)}\xrightarrow{\Delta H_{生}}\mathrm{NaCl}_{(晶)}$$

$$\Delta H_{升}\qquad \frac{1}{2}\Delta H_{分}\qquad E$$

$$\mathrm{Cl}_{(气)}\xrightarrow{Y_{\mathrm{Cl}}}\mathrm{Cl}^-_{(气)}$$

$$\mathrm{Na}_{(气)}\xrightarrow{I_{\mathrm{Na}}}\mathrm{Na}^+_{(气)}$$

式中，$\Delta H_{生}$ 为 NaCl 晶体的生成热，实验测得为 $-4.11\times10^5$ J/mol；$\Delta H_{升}$ 为 Na 晶体的升华

热，实验测得为$+1.09\times10^5$ J/mol；$I_{Na}$为$Na_{(气)}$的电离能，实验测得为$+4.96\times10^5$J/mol；$Y_{Cl}$为$Cl_{(气)}$的电子亲和能，实验测得为$-3.66\times10^5$J/mol；$\Delta H_{分}$为$Cl_{(气)}$的分解能，实验测得为$+2.42\times10^5$J/mol。

上述数据中凡为正值均为吸热反应，负值为放热反应。按热力学理论，能量是状态函数，与过程无关，故

$$\Delta H_{生}=\Delta H_{升}+\frac{1}{2}\Delta H_{分}+I_{Na}+Y_{Cl}+E \tag{2-11}$$

则有

$$E=\Delta H_{生}-\left(\Delta H_{升}+\frac{1}{2}\Delta H_{分}+I_{Na}+Y_{Cl}\right)=-7.71\times10^5\text{J/mol}$$

晶格能则为$7.71\times10^5$J/mol。这个数值与静电学法计算得到的数值$7.55\times10^5$J/mol基本相符。说明理论计算与实验结果是很一致的。由于晶格能较难由实验直接测定，而Born-Haber循环中的生成热、升华热、电离能等通常取自实验数据，所以常将Born-Haber循环计算的晶格能视为晶格能的实验值。

### 2.2.4 离子晶体的晶格能与某些性质的关系

晶格能的大小反映晶体中质点结合强度及晶格的稳定性，所以晶格能与离子晶体的许多物理性质有关。例如硬度、压缩系数、热膨胀系数、熔点和溶解度等都与晶格能有密切关系。表2-4列出一些氧化物的晶格能与熔点的关系。表中晶格能的数值与熔点并不完全平行对应，这是因为熔融是从晶体到液体的变化，而晶格能的计算则是从晶体到气态离子所需要的能量。但是对属于同种类型的各种离子晶体来说，这种对应关系还是比较一致的。



**表2-4 一些氧化物的晶格能($\times10^5$J/mol)与熔点的关系**

| 晶格类型 | 氧化物 | 按玻恩-哈伯循环 | 按玻恩公式 | 熔点/℃ |
|---|---|---|---|---|
| NaCl型 | MgO | 38.1 | 39.2 | 2800 |
| | CaO | 34.6 | 31.8 | 2560 |
| | SrO | 32.7 | 32.8 | 2460 |
| | BaO | 31.5 | 31.0 | 1925 |
| | CdO | 37.1 | 36.5 | — |
| | FeO | 38.6 | 39.7 | — |
| | CoO | 39.1 | 39.8 | 1805 |
| | NiO | 40.3 | 40.5 | 1960 |
| 六方ZnS型 | BeO | 44.6 | 15.2 | 2570 |
| | ZnO | 39.9 | 41.1 | 1360 |
| $CaF_2$型 | $ZrO_2$ | 110 | | 2690 |
| | $ThO_2$ | — | — | 3300 |
| | $UO_2$ | — | — | 2800 |

（续）

| 晶格类型 | 氧化物 | 按玻恩-哈伯循环 | 按玻恩公式 | 熔点/℃ |
|---|---|---|---|---|
| 金红石型 | $TiO_2$ | 120 | | 1830 |
| | $SnO_2$ | 122 | 114 | 1800 |
| | $PbO_2$ | 112 | 110 | — |
| 石英 | $SiO_2$ | 129 | — | 1728 |
| 刚玉型 | $\alpha-Al_2O_3$ | 152 | 156 | 2050 |
| | $Cr_2O_3$ | 150 | 151 | 2200 |

按式(2-9)，由于玻恩指数一般都比较大，$\left(1-\frac{1}{n}\right)$对晶格能$U$的影响比起电价数$Z_+$、$Z_-$和马德隆常数$A$及正负离子间平衡距离$R_0$的影响要小得多，所以不同的离子晶体间，如果其电价数相同，离子构型也相同，则$R_0$大时，其晶格能小，熔点低，热膨胀系数大，见表2-5。如果离子晶体的构型相同(即$A$值相同)，$R_0$又相近，则电价高的晶格能大，硬度大，见表2-6。

**表2-5　同结构晶体晶格能与性能关系**

| NaCl型 | 晶格能/kJ/mol | 熔点/℃ | 热膨胀系数($\times10^{-6}$)(°) | 正负离子间距/nm |
|---|---|---|---|---|
| NaF | 9.02 | 988 | 39 | 0.231 |
| NaCl | 7.55 | 816 | 10 | 0.279 |
| NaBr | 7.19 | 775 | 49 | 0.294 |
| NaI | 6.63 | 684 | 18 | 0.318 |



**表2-6　离子晶体硬度与电价的关系**

| NaCl型晶体 | NaF | MgO | ScN | TiC |
|---|---|---|---|---|
| 离子间距$R_0$/nm | 0.231 | 0.210 | 0.223 | 0.223 |
| 电价$Z_+=Z_-$ | 1 | 2 | 3 | 4 |
| 硬度(莫氏) | 3.2 | 6.5 | 7~8 | 8~9 |

**【例2-1】** NaCl和MgO晶体同属于NaCl型结构，但MgO的熔点为2800℃，NaCl仅为801℃，请通过晶格能计算说明这种差别的原因。

解：根据晶格能$E_0=-\frac{N_0AZ_+Z_-e^2}{4\pi\varepsilon_0R_0}\left(1-\frac{1}{n}\right)$

(1) NaCl晶体：$N_0=6.023\times1023$个/mol，$A=1.7476$，$Z_+=Z_-=1$，$e=1.6\times10^{-19}$ C，$n=\frac{n_{Na^+}+n_{Cl^-}}{2}=\frac{7+9}{2}=8$，

$R_0=R_{Na^+}+R_{Cl^-}=0.110+0.172=0.282\text{nm}=2.82\times10^{-10}\text{m}$，$\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}=9\times10^9\text{m/F}$，计算

得：$E_0=752.48\text{kJ/mol}$

（2）MgO 晶体：$N_0=6.023\times1023$ 个/mol，$A=1.7476$，$Z_+=Z_-=2$，$e=1.6\times10^{-19}\text{C}$，$n=\frac{n_{Mg^{2+}}+n_{O^{2-}}}{2}=\frac{7+7}{2}=7$，$r_0=r_{Mg^{2+}}+r_{O^{2-}}=0.080+0.132=0.212\text{nm}=2.12\times10^{-10}\text{m}$，

$R_0=R_{Mg^{2+}}+R_{O^{2-}}=0.080+0.132=0.212\text{nm}=2.12\times10^{-10}\text{m}$，$\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}=9\times10^9\text{m/F}$，计算得：$E_0=3922.06\text{kJ/mol}$

则 MgO 晶体的晶格能远大于 NaCl 晶体的晶格能，相应 MgO 的熔点也远高于 NaCl 的熔点。

## 2.3　影响离子晶体结构的基本因素

结晶化学的基本任务是研究物质的化学组成与它的晶体结构的关系。实际晶体结构是牵涉到很多粒子的多体问题，要用量子力学方法来求解薛定谔方程是十分困难的。以量子力学的近似计算结果及定性概念为基础，提出一些经验性的参数。这里主要对原子半径、离子半径及电负性等参数进行讨论。它们不仅应用在研究物质的晶体结构，还可用来研究材料中与化学键有关的其他物理性质及化学性质。因此，化学键参数法实际上可发展成材料设计的经验方法。

离子晶体结构可近似归结为不等大球的堆积问题。离子晶体采用不等径球进行堆积时，较大球体作紧密堆积，较小的球填充在大球紧密堆积形成的空隙中。其中稍小的球体填充在四面体空隙，稍大的则填充在八面体空隙，如果更大，则会使堆积方式稍加改变，以产生更大的空隙满足填充的要求。这对许多离子化合物晶体都是适用的。



### 2.3.1　密堆积原理及密堆

在典型的离子晶体中，正负离子的极化一般比较小，在正负离子结合时，彼此影响较小，仍可保持其球形对称性，故离子可以看成是一个刚性球体。离子晶体中离子的结合，可以看成是球体的堆积。球体的堆积越紧密，堆积密度越大，空间利用率越高，系统的内能也越小，结构越稳定。这就是离子堆积的最小内能原则，也称为球体最紧密堆积原理。晶体中离子在空间的堆积是服从这种最紧密堆积原理的。球体的紧密堆积分为等径球体和不等径球体的紧密堆积。

1. 等径球体的最紧密堆积及其空隙

根据堆积方式不同，形成两种结构形式。一种是六方最紧密堆积，另一种是立方最紧密堆积。当等径球体在平面内作两维堆积时，在平面上每个球与 6 个球相接触如图 2.3(a)所示。若以其中任意一个球为中心，则它与周围六个球作点接触，而且形成六个弧状三角形空隙。这六个弧状三角形空隙大小相等，形状相同，但其分布方位不同。其中一半三角形顶角朝上，另一半顶角朝下，相间分布在中心球的周围。

在上述二维平面堆积的基础上向三维空间堆积，相当于在图 2.3(a)所示的堆积平面上再堆积一层球体。其堆积方式只能堆在第一层的空隙上，即顶角向上或顶角向下的空隙上，这属第二层。如果这一层堆积在第一层顶角朝下的空隙上，则又形成一种新的空隙，即第一层顶角朝上的空隙与第二层的顶角朝下的空隙所贯通的空隙。若第二层堆积在第一层顶角向上的空隙上，也同样会形成一种新的贯通空隙，得到同样的结果，如图 2.3(b)所示。

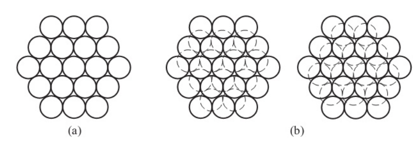



**图 2.3　等径球体的最紧密堆积**

在堆积第三层时，可有两种情况，一种是堆在第二层形成的顶角朝上或朝下的空隙上，这样就造成了第三层与第一层相重复，根据这种堆积方式，若第一层记作 $A$，第二层记作 $B$，第三层也记作 $A$，如此堆积是按 $ABAB$…的层序堆积的，将这些球心连接起来就形成了空间格子，具有六方格子的对称性，故 $ABAB$…这种堆积方式称为六方最紧密堆积。每层球所构成的面网与面(0001)面相平行，其密排面与轴垂直，如图 2.4(a)、(c)所示。如 A、B 原子为理想的同径球，则晶胞的 $c/a=1.63$。很多金属晶体如锌、镁、铍等是以六方密堆结构排列的。要指出的是，$A$、$B$ 这两个圆球虽然是同一种原子，但其几何环境不同，和 $A$ 及 $B$ 原子相接触的上、下层的原子所组成的三角形，位置恰好差 180°。所以，六方密堆是一种晶体结构，而不是一种空间点阵，其点阵还是属于简单六方点阵。

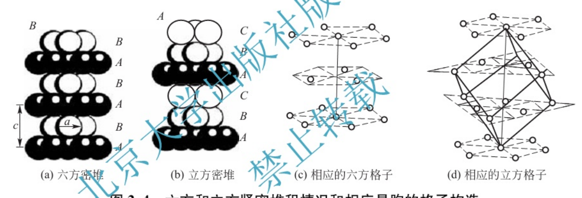





**图 2.4　六方和立方紧密堆积情况和相应晶胞的格子构造**

若第三层堆放在第一层和第二层所构成的贯通空隙上，则此层不与其他层重复，形成了一个新层，记作 $C$。若继续堆积第四层时，将与第一层重复，这样，就形成了 $ABCABC$……重复出现的堆积方式。这种堆积方式，球体在空间的分布，与空间格子中面心立方格子相一致，具有立方晶系的对称性，故称作立方最紧密堆积。每层球面均与立方体三次轴相垂直，其密排面为(111)，这种堆积情况如图 2.4(b)、(d)所示。

上述的六方和立方虽属最紧密堆积，但球体之间仍然存在着空隙。按包围空隙周围球体的分布情况，可将空隙分为四面体空隙、八面体空隙。所谓四面体空隙，即一个空隙的周围被四个球体所包围，若将此四个球心连线，则构成了一个正四面体，称此空隙为四面体空隙，如图 2.5(a)所示。若一个空隙被六个球体所包围，将此六个球心连线，则形成了一个正八面体，称此空隙为八面体空隙，如图 2.5(b)所示。

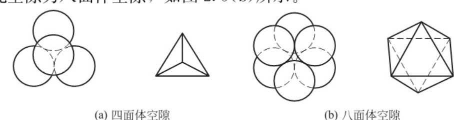



**图 2.5　四面体空隙和八面体空隙**

在上述最紧密堆积中不难看出，每个中心球的四周均有八个四面体空隙，六个八面体空隙。一个四面体空隙是由四个球构成，真正属于一个球的四面体空隙，只占四面体空隙的1/4，同理，真正属于一个球的八面体空隙，只占八面体空隙的1/6。因此，在最紧密堆积中属于某中心球体的四面体空隙为：1/4×8=2个，八面体空隙为1/6×6=1个。这样，若$n$个球体作最紧密堆积，则必定有$n$个八面体空隙，$2n$个四面体空隙。最紧密堆积中，用空间利用率来表示球体堆积的最紧密堆积。即最紧密堆积的一定空间中，球体所占空间总体积的百分比。上述的立方、六方最紧密堆积的空间利用率均为74.05%，而空间只占25.95%。

2. 不等径球体的最紧密堆积

在不等径球体的堆积中，可以看作较大球体作等径的最紧密堆积，而较小球体视其本身大小填在四面体间隙或八面体间隙中，一般较小点得球填在四面体间隙中，较大些的填在八面体间隙中，再大些的则填在更大些的空隙，甚至使堆积方式稍加改动，便于填充。

在实际离子晶体中，正负离子的半径相差往往较大，可视作这种不等径球体的紧密堆积。通常较大的阴离子作为最紧密堆积，较小的阳离子填在空隙中。这种填隙可能使负离子之间的距离均匀地撑开一些，但不会使负离子的密堆结构有很大畸变，这样空间利用率可以提高，而异号离子相间排列的要求也能满足。这种结构特点在氧化物多晶材料中十分普遍。一般，硅酸盐晶体结构的离子堆积，主要是$O^{2-}$作最紧密堆积，形成一个骨架，其他金属阳离子如$Si^{4+}$、$Al^{3+}$、$Mg^{2+}$、$Ca^{2+}$、$Fe^{2+}$、$Na^{+}$等，填在$O^{2-}$堆积的空隙中。

## 2.3.2 离子半径



在上述的离子堆积中曾提到，在典型的离子晶体中离子的电子结构，最外层最多是8或18个电子结构形式，这种离子具有球形对称的电子云分布，把离子看成一个圆球体。当正负离子结合，引力和斥力达到平衡时，就使离子间保持了一定的平衡距离，即是两个带电球体相互结合时所能达到的极限位置。这意味着每个离子周围都存在着一个一定大小的球形力的作用圈，其他离子不能进入这个作用圈，这个作用圈的半径称作离子半径。在离子极化不是重要因素时，是可以这样来定义离子半径的。

在同一周期中，离子半径随价数增加而减少。同一族元素中，离子半径随序数增加而增大。同元素形成不同价数正离子时，离子半径最半径增加而减少。同一元素既形成正离子，又形成负离子时，则正离子半径小于原子半径，负离子半径大于原子半径。

在晶体结构中，通常采用原子或离子的有效半径。有效半径的概念是指离子或原子在晶体结构中处于相接触时的半径。在这种状态下，离子或原子间的静电吸引和排斥作用达到平衡。在离子晶体中，一对相邻接触的阴、阳离子的中心距，即为该阴、阳离子的离子半径之和。在共价化合物晶体中，两个相邻键合原子的中心距，即为这两个原子的共价半径之和。

目前，在一些书刊上所见到的离子半径，有哥希密特(Goldschmidr)离子半径和鲍林(Pauling)离子半径(附录3)，这些离子半径均是以配位数为6的NaCl型晶体结构推算出来的。哥希密特从离子之间堆积的几何关系出发，并以$O^{2-}$离子半径为0.132nm，$F^{-}$离子半径为0.133nm为基准推出了其他80种离子半径。鲍林利用从离子化合物中正负离子间的平衡距离来分配正负离子半径的办法(即在相同的情况下，正负离子半径之比与离子的有效核电荷成反比的关系，用量子力学理论对离子半径做了计算)求得了离子半径值，称为鲍林离子半径。另外，还可以看到肖纳(R. D. Shannon)和泼莱威脱(C. T. Prewitt)离子半径，他们

是在哥希密特和鲍林工作的基础上，对离子半径进行了科学的修正后而得到的。附录4给出了他们提供的离子半径值。

离子半径是晶体化学中的重要参数，必须指出，离子半径这个概念不是十分严格的。因为在实际晶体中，总有不同程度的共价键结合成分存在，共价键的存在会使电子云向正离子方向移动，使正负离子间距变小，配位数降低，半径发生变化。同时，在离子晶体结构中，若离子所处的环境和极化情况稍微有所变动，离子半径就会发生改变，因此，严格地讲，离子半径根本不存在一个确定不变的永久值。研究发现，正离子的作用范围比现有的正离子半径数据大，负离子的作用范围比现有的负离子半径数据小。但即使这样，原子和离子半径仍不失为晶体化学中的重要参数之一。

### 2.3.3 配位数和配位多面体

在离子晶体中，每个离子其周围与之相邻的异号离子的数目，就是这个离子的配位数。例如，在 NaCl 晶体结构中，$Cl^-$ 按立方面心最紧密堆积，$Na^+$ 填在 $Cl^-$ 所形成的八面体间隙中，每个 $Na^+$ 周围有6个 $Cl^-$ 与其相邻，因此，$Na^+$ 的配位数为6。同样，每个 $Cl^-$ 周围有6个 $Na^+$，故 $Cl^-$ 的配位数也是6。



配位数的大小与正负离子的半径大小有关。对于八面体配位，正负离子间就构成了图2.6所示的几何关系。正负离子均为点接触，根据几何关系 $r_+/r_-=0.414$，如果 $r_+/r_-<0.414$，可使 $r_+$ 变小，其结果是正负离子不能很好接触，而负离子间能很好接触，此时负离子间斥力大，能量高，结构不稳定。若 $r_+/r_->0.414$，可使 $r_+$ 变大，这时，正负离子能很好接触，而负离子不能接触，这种情况，正负离子间引力大，负离子间斥力小，能量低，结构稳定。由此可见，正离子的配位数为6时，其正负离子的半径比必须大于0.414。当 $r_+/r_-=0.732$ 时，正离子周围可以安排八个负离子与其配位。由此可见，正离子配位数为6的条件，其半径比必须是 $0.414<r_+/r_-<0.732$。正负离子半径比决定了离子晶体中正离子的配位数。按这种几何关系计算下去，可得出晶体结构中正负离子半径比值与配位数之间的关系，详见表2-7。

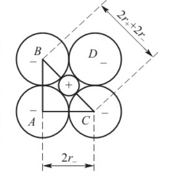



**图2.6 正八面体中正负离子在平面上的排列**

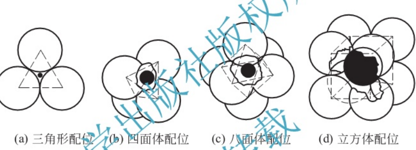
**表2-7 阳离子配位数及其配位多面体的形状**

| $r_+/r_-$ | 0 | 0.155 | 0.225 | 0.414 | 0.732 | 1 | 1 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 阳离子配位数 | 2 | 3 | 4 | 6 | 8 | 12 | |
| 阳离子配位多面体形状 | 哑铃状 | 等边三角形 | 四面体 | 八面体 | 立方体 | 截角立方体（立方最密堆积） | 截顶的两个正方双锥的聚形（六方最紧密堆积） |
| 实例 | 干冰 $CO_2$ | $B_2O_3$ | 闪锌矿 β-ZnS | 食盐 NaCl | 萤石 $CaF_2$ | 金 Au | 锇 Os |

在典型的离子晶体结构中，通常总是负离子作密堆排列，正离子填充在负离子密堆排列的

空隙中。因此在离子化合物中具有重要意义的是正离子的配位数。一般情况下，正离子配位数多为4、6，有时也有8、12。决定离子配位数的因素很多，除了正离子半径比外，还与温度、压力、正离子类型、极化性能等有关。对典型的离子化合物晶体而言，在常温常压下，配位数主要取决于正负离子半径比，如果发生偏差太多，则是离子极化造成的。

在研究晶体结构时，特别是研究复杂晶体结构时，常以分析配位多面体之间的连接关系，来描绘晶体结构的特征。所谓配位多面体，是指在晶体结构中，与某一正离子成配位关系的相邻的负离子中心连线所构成的多面体。正离子位于多面体中心，各负离子中心位于多面体的角顶上。在硅酸盐材料的晶体中，最常见的配位多面体是四面体和八面体。当然也有三角形，立方体，甚至二十面体等。硅酸盐晶体中，$Si^{4+}$和$O^{2-}$构成4配位的硅氧四面体，$Si^{4+}$在$O^{2-}$构成的四面体间隙中，常用［$SiO_4$］表示。$Al^{3+}$通常处于6个$O^{2-}$形成的八面体空隙中形成配位八面体，以［$AlO_6$］表示，但是，$Al^{3+}$可以取代$Si^{4+}$和$O^{2-}$形成［$AlO_4$］四面体，因此，硅酸盐晶体中$Al^{3+}$和$O^{2-}$可以形成两种多面体。在极少数情况下，$Al^{3+}$也有被5个$O^{2-}$所包围的情况。$Mg^{2+}$和$Fe^{2+}$常位于$O^{2-}$的八面体空隙中。阳离子的几种典型的配位形式及其相应的配位多面体如图2.7所示。



(a) 三角形配位　(b) 四面体配位　(c) 八面体配位　(d) 立方体配位

**图2.7　阳离子的几种典型的配位形式及其相应的配位多面体**



**小知识：临界半径比**

临界半径比的定义是，紧密堆积的负离子恰好互相接触，并与中心的正离子也恰好接触的条件下，正离子半径与负离子半径之比，即每种配位体的正、负离子半径比的下限。

1. 三配位的正三角形

如图2.8所示，内切正离子的中心正好是负离子中心形成正三角形的中心，所以有

$$r_+ + r_- = (2r_- \sin 60°) \times \frac{2}{3} = 2r_- \times \frac{\sqrt{3}}{2} \times \frac{2}{3} = \frac{2r_-}{\sqrt{3}} = 1.155r_-$$

$$r_+ / r_- = 0.155$$

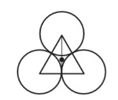


**图2.8　配位数为3时，正负离子正好接触**

理论上讲，正负离子半径比小于此值时配位数会下降，但大于此值时并不会立即上升，而要等达到下一个更大的临界值0.225时才上升为四配位。

2. 四配位正四面体

当正离子处于负离子形成的正四面体空隙时，正负离子半径比$r_+/r_-$的临界值可以这样方便地计算：将正四面体放入边长为$a$的正方体中，使负离子处于正方体的四个交错的顶点，正离子自然就处于正方体的体心位置，正负离子接触方向正好在正方体的体对角线上。于是，正方体的体对角线长度为$2(r_+ + r_-)$，正方体的面对角线(即正四面体的棱)长度为$2r_-$，就有以下式子成立

$$\sqrt{2}a=2r_-$$
$$\sqrt{3}a=2(r_+ + r_-)$$
$$r_+ + r_- = \frac{\sqrt{3}}{2}a = \frac{\sqrt{3}}{2}\sqrt{2}r_- = \frac{\sqrt{6}}{2}r_- = 1.225r_-$$
$$r_+/r_- = 0.225$$

3. 六配位八面体

如图 2.9 所示，可以取出一个直角三角形来，有以下关系

$$(ac)^2=(ab)^2+(bc)^2$$
$$(4r_-)^2=2(2r_+ + 2r_-)^2$$
$$\sqrt{2}r_- = r_+ + r_-$$
$$\frac{r_+}{r_-}=\sqrt{2}-1=0.414$$

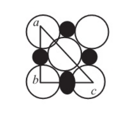



**图 2.9　配位数为 6 时，正负离子正好接触**

正负离子半径比值等于 0.414 时，是配位数为 6 多面体的临界值。当正负半径比 $<0.414$ 时，正负离子分离，作用力减弱，结构不稳定。因此向配位数小的构型转化。

4. 八配位的正方体

当正负半径比 $>0.414$ 时，正负离子接触，负离子分离。这种构型应当稳定，但当增大到 0.732 时，正离子就可以与八个负离子接触，形成更稳定的八配体结构，就像压缩的体心立方格子一样，负离子相互接触，正离子位于体心位置，负-负离子接触方向正好在正方体的棱上，长度为 $2r_-$，正-负离子接触方向在正方体的体对角线上。于是，正方体的体对角线长度为 $2(r_+ + r_-)$，就有

$$2(r_+ + r_-)=\sqrt{3}(2r_-)$$
$$r_+ + r_- = \sqrt{3}r_-$$
$$r_+/r_- = 0.732$$

当正负半径比再增大时，就是 $r_+/r_-=1$ 时的极限情况，这已经是等径圆球最密堆积。在离子晶体中也确实有接近于十二配位的情况。后面将会介绍的三元离子晶体 $BaTiO_3$ 中，$Ba^{2+}$ 与 $O^{2-}$ 的半径比为 0.964，接近于 1，$Ba^{2+}$ 周围就有十二个 $O^{2-}$ 配位。



### 2.3.4　离子的极化

在离子堆积的讨论中，把离子看成是刚性球体。实际上，离子的电子云并不是刚性的。当离子作紧密堆积时，带电荷的离子所产生的电场，必然要对另一离子的电子云发生作用(吸引或排斥)，因而使这个离子的大小和形状发生了改变，离子不再是球形，这种现象称为离子的极化(图 2.10)。

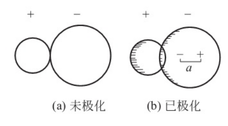



**图 2.10　离子极化作用示意图**

对于每个离子都有双重作用，即离子本身要受到周围离子形成的外电场作用而被极化，被极化难易程度通常用一个物理量极化率($\alpha$)表示，$\alpha$ 表示了离子形状的可变性。

$$\alpha=\bar{\mu}/F \tag{2-12}$$

式中，$F$ 为离子所在位置的有效电场强度；$\bar{\mu}$ 为诱导偶极矩，$\bar{\mu}=e\cdot l$，其中 $e$ 为电荷，$l$ 为

极化后正负电荷中心的距离。表 2－8 列出了一些离子的离子半径和 $\alpha$ 值。

**表 2－8　一些主要离子的半径和 $\alpha$ 值**

| 离子 | 离子半径/nm | 极化率 $\alpha\times10^{-3}$/nm³ | 离子 | 离子半径/nm | 极化率 $\alpha\times10^{-3}$/nm³ |
|---|---|---|---|---|---|
| $Li^{+}$ | 0.059 | 0.031 | $C^{4+}$ | 0.015 | 0.0013 |
| $Na^{+}$ | 0.099 | 0.179 | $Si^{4+}$ | 0.026 | 0.0165 |
| $K^{+}$ | 0.137 | 0.83 | $Ti^{4+}$ | 0.061 | 0.185 |
| $Ca^{2+}$ | 0.100 | 0.47 | $F^{-}$ | 0.133 | 1.04 |
| $Sr^{2+}$ | 0.118 | 0.86 | $Cl^{-}$ | 0.181 | 3.66 |
| $Ba^{2+}$ | 0.135 | 1.55 | $Br^{-}$ | 0.196 | 4.77 |
| $B^{3+}$ | 0.011 | 0.003 | $I^{-}$ | 0.220 | 7.10 |
| $Al^{3+}$ | 0.039 | 0.052 | $O^{2-}$ | 0.140 | 3.88 |
| $Y^{3+}$ | 0.090 | 0.55 | $S^{2-}$ | 0.184 | 10.20 |



另一方面，离子本身的电场也作用于周围的离子而使其极化，这种离子自身对其他离子的作用力，称为极化力($\beta$)。它反映了离子本身极化其他离子的能力。

主极化能力的大小，可用极化力 $\beta$ 来表示：

$$\beta=Z/r^2 \tag{2-13}$$

式中，$Z$ 为离子的电价；$r$ 为离子半径。

对某一个离子而言，$\alpha$ 和 $\beta$ 是同时存在的，不可能截然分开。不同的离子，由于它们的电子构型、半径大小，和所带电荷多少不同，极化率 $\alpha$ 和极化力 $\beta$ 也不同。一般说，正离子半径小，电荷集中，电价高，外层电子与核的联系较牢固，不易被极化却显示了较明显的极化其他离子的能力。可见电荷越多，半径越小，极化能力越强。负离子却恰恰相反，由于半径大，电价低，总是显示出被极化，如 $I^{-}$、$Br^{-}$ 等尤为显著。因此在离子间考虑相互作用时，通常只考虑正离子对负离子的极化作用。可是，当正离子的最外层具有 18 或 18＋2 电子构型时，例如铜型离子的 $Cu^{+}$，$Ag^{+}$，$Zn^{2+}$，$Cd^{2+}$，$Hg^{2+}$ 等，极化率 $\alpha$ 也很大，这时正离子也易变形。

离子极化对晶体结构具有重要的影响。离子晶体中，由于离子极化，电子云互相重叠，缩小了阴、阳离子之间的距离，使离子的配位数减低，离子键性减少，晶体结构类型和性质也将发生变化。从表 2－9 所列离子极化对卤化银晶体结构的影响可以清楚地看到这一点。

**表 2－9　离子极化对卤化银晶体结构的影响**

| 卤化银 | AgCl | AgBr | AgI |
|---|---|---|---|
| $Ag^{+}$ 和 $X^{-}$ 的半径之和/nm | 0.115＋0.181＝0.296 | 0.115＋0.196＝0.311 | 0.115＋0.220＝0.335 |
| $Ag^{+}$ 和 $X^{-}$ 的实际距离/nm | 0.277 | 0.288 | 0.299 |
| 极化靠近值/nm | 0.019 | 0.023 | 0.036 |
| $r_{+}/r_{-}$ 值 | 0.635 | 0.587 | 0.532 |

（续）

| 卤化银 | AgCl | AgBr | AgI |
|---|---|---|---|
| 实际配位数 | 6 | 6 | 4 |
| 理论结构类型 | NaCl | NaCl | NaCl |
| 实际结构类型 | NaCl | NaCl | 立方 ZnS |

银的卤化物 AgCl、AgBr、AgI 按离子半径理论计算，$Ag^+$ 的配位数均为 6，属 NaCl 型结构(表 2－7)，但实际上 AgI 晶体却属于配位数为 4 的立方 ZnS 型结构。这是由于离子间很强的相互极化作用，促使离子相互强烈靠近，向较小的配位数方向变化，从而改变了结构。与此同时，由于离子的电子云变形而失去了球形对称，相互穿插重叠，从而导致键型由离子键过渡为共价键。

### 2.3.5 电负性

电负性是各元素的原子在形成价键时吸引电子的能力，用来表征原子形成负离子倾向的大小。元素的电负性值越大，越易取得电子，越容易成为负离子。鲍林用元素电负性的差值 $\Delta X = X_A - X_B$ 来计算化合物中离子键的成分。表 2－10 列出了由鲍林给出的元素的电负性值，金属元素的电负性较低，非金属元素的电负性较高。两个元素电负性的差值越大，形成的化学键合的离子键性就越强，反之，共价键性就越强。电负性差值越小得两个元素形成化合物时，主要为非极性共价键或半金属共价键。图 2.11 所示为电负性差值与离子键分数的近似关系。如 NaCl，$\Delta X = 3.0 - 0.9 = 2.1$，以离子键为主；SiC，$\Delta X = 2.5 - 1.8 = 0.7$，以共价键为主，而 $SiO_2$ 中，$\Delta X = 3.5 - 1.8 = 1.7$，Si－O 键既有离子性也有共价性。因此，可以看出，反之，共价键的成分为主。大多数硅酸盐晶体都是介于离子键与共价键之间的混合键。



**表 2－10 元素的电负性值**

| Li | Be | | | | | | | H | | | | B | C | N | O | F |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1.0 | 1.5 | | | | | | | 2.1 | | | | 2.0 | 2.5 | 3.0 | 3.5 | 4.0 |
| Na | Mg | | | | | | | | | | | Al | Si | P | S | Cl |
| 0.9 | 1.2 | | | | | | | | | | | 1.5 | 1.8 | 2.1 | 2.5 | 3.0 |
| K | Ca | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Ga | Ge | As | Se | Br |
| 0.8 | 1.0 | 1.3 | 1.5 | 1.6 | 1.6 | 1.5 | 1.8 | 1.8 | 1.9 | 1.9 | 1.6 | 1.6 | 1.8 | 2.0 | 2.4 | 2.8 |
| Rb | Sr | Y | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd | In | Sn | Sb | Te | I |
| 0.8 | 1.0 | 1.2 | 1.4 | 1.6 | 1.8 | 1.9 | 2.2 | 2.2 | 2.2 | 1.9 | 1.7 | 1.7 | 1.8 | 1.9 | 2.1 | 2.5 |
| Cs | Ba | La～Lu | Hf | Ta | W | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg | Tl | Pb | Bi | Po | At |
| 0.7 | 0.9 | 1.1～1.2 | 1.3 | 1.5 | 1.7 | 1.9 | 2.2 | 2.2 | 2.2 | 2.4 | 1.9 | 1.8 | 1.8 | 1.9 | 2.0 | 2.2 |
| Fr | Ra | Ac | Th | Ha | U | Np～No | | | | | | | | | | |
| 0.7 | 0.9 | 1.1 | 1.3 | 1.4 | 1.4 | 1.4～1.3 | | | | | | | | | | |

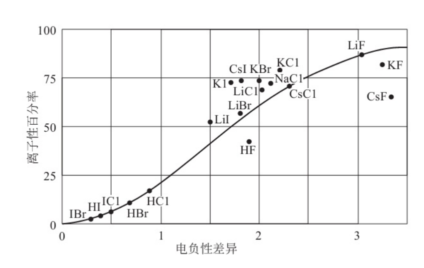



**图 2.11　电负性差值与离子键分数的近似关系**

可以根据该表和下面的经验公式来计算由 A、B 两元素组成的晶体的化学键中离子键的百分数：

$$离子键\% = 1 - \exp[-(x_A - x_B)^2/4] \qquad (2-14)$$

式中，$x_A$、$x_B$ 为 A、B 元素的电负性值。

**【例 2－2】** 试计算 MgO 和 GaAs 晶体中离子键的成分。

解：　由表电负性数据可知：$x_{Mg}=1.31$，$x_O=3.44$，$x_{Ga}=1.81$，$x_{As}=2.18$，则

MgO 离子键$\% = 1 - \exp[-(1.31-3.44)^2/4] = 0.68$

GaAs 离子键$\% = 1 - \exp[-(1.81-2.18)^2/4] = 0.04$

所以，MgO 晶体的化学键以离子键为主，而 GaAs 则是典型的共价键晶体。



### 2.3.6　结晶化学定律

哥希密特(Goldschmidt)系统研究了离子晶体结构后，总结出结晶化学定律，即“晶体的结构取决于其组成质点的数量关系、大小关系与极化性能”。结晶化学定律定性地概括影响离子晶体结构的三个主要因素。对于离子晶体的晶体结构一般可按化学式的类型 AB、$AB_2$、$A_2B_3$ 等来讨论。化学式类型不同，则意味着组成晶体的质点之间的数量关系不同，因而晶体结构也不同。例如，$TiO_2$ 和 $Ti_2O_3$ 中阳离子和 $O^{2-}$ 离子的数量关系分别为 1∶2 和 2∶3，前者为 $AB_2$ 型化合物，具有金红石结构，后者则为 $A_2B_3$ 型化合物，具有刚玉结构。

另外，我们已经知道，晶体中组成质点的大小不同，即正负离子半径比不同，配位数和晶体结构也不同，并且，晶体中组成质点的极化性能不同，也会影响配位数和晶体结构类型。实际上，晶体结构中组成质点的数量关系、大小关系与极化性能，决定了晶体的化学组成，即组成质点的种类和数量关系。

## 2.4　同 质 多 晶

以上所讨论的晶体结构，都是与化学组成有关。一般情况下，不同的化学组成就形成不同的晶体结构，这是遵循哥希密特结晶化学定律的。这些都是晶体结构自身的内在因素决定

的，没有考虑外界环境的影响。然而，外界环境也是决定晶体结构特征的重要因素，有些物质，结晶时的热力学条件不同，晶体结构就不可能相同，这是常见的现象。例如金刚石和石墨，化学成分都是碳，但两者晶体结构差异很大，详述见第3章。

这种相同化学组成，在不同的热力学条件下(温度、压力、pH等)却结晶成为两种以上不同结构的晶体的现象，称为同质多晶现象，或称同质异构、同质多象。由此产生的化学组成上的相同，而结构上不同的晶体称为同质异构体，或叫同质异构变体，或同质多象变体。这种变体在书写上常在名称或化学式前面标一希腊字母前缀，如 α、β、γ…，以示区别，也有用高温型和低温型来称谓的。每一种变体都有自己存在的温度范围，当热力学条件改变时，又产生了新的变体，可以互相转变。同质异构现象在自然界普遍存在，一些材料的主要同质异构现象见表2-11。

**表2-11　一些材料的主要同质异构现象**

| 材料 | 结构型 | | 可能出现区域 | 晶系 | 密度/($g/cm^3$) |
|---|---|---|---|---|---|
| $SiO_2$ | 高温型 | 方石英 | 1723℃以下到低温型转变区 | 立方 | 2.21 |
| | | 鳞石英 | 1470℃以下到低温型转变区 | 六方 | 2.31 |
| | | 石英 | 573～870℃ | 六方 | 2.65 |
| | 低温型 | 方石英 | 200～275℃以下 | 四方 | 2.30 |
| | | 鳞石英 | 120～160℃以下 | 单斜 | 2.26 |
| | | 石英 | 573℃以下 | 菱形 | 2.65 |
| $Al_2O_2$ | $\alpha-Al_2O_2$ | | 所有温度 | 菱形 | 4.00 |
| | $\gamma-Al_2O_2$ | | 亚稳定，1000℃以上转变成 $\alpha-Al_2O_2$ | 立方 | 3.67 |
| $ZrO_2$ | 高温型 | | >1000℃ | 四方 | 5.73 |
| | 低温型 | | <1000℃ | 单斜 | 5.49 |
| $TiO_2$ | 金红石 | | 所有温度 | 四方 | 4.2～4.3 |
| | 锐钛矿 | | <915℃ | 四方 | 3.9～4.0 |
| | 板钛矿 | | <650℃ | 正交 | 5.49 |
| $MgSiO_3$ | 顽火辉石 | | 高温 | 正交 | 3.18 |
| | 原顽火辉石 | | 高低温均存在 | 正交 | 3.18 |
| | 斜顽火辉石 | | <700℃ | 单斜 | 3.28 |



每种变体都有自己的热力学稳定范围，因此，当外界条件改变到一定程度时，各种变体之间就可能发生结构转变，从一种变体转变成为另一种变体，这种现象称为多晶转变。对于无机材料而言，多晶转变主要通过改变温度条件来实现。

根据多晶转变前后晶体结构的变化程度和转变速度，可以将多晶转变分为位移性转变和重建性转变两类。

1. 位移性转变

位移性转变又称高低温转变，这种转变不打开原来质点的键，也不改变原子最近邻的配位数，仅仅使结构发生畸变，原子从原来位置发生稍微位移，使次级配位有所改变，如图2.12所示。这种转变所需能量较低，转变速度快，并且在一个确定的温度下完成。例如，

α-石英与β-石英，α-方石英与β-方石英以及α-鳞石英、β-鳞石英与γ-鳞石英之间所发生的转变都是位移性转变。在具有位移性转变的硅酸盐矿物的变体中，高温型变体常常具有较高的对称性、较疏松的结构，表现出较大比容、热容和较高的熵。低温型是高温型的衍生结构。

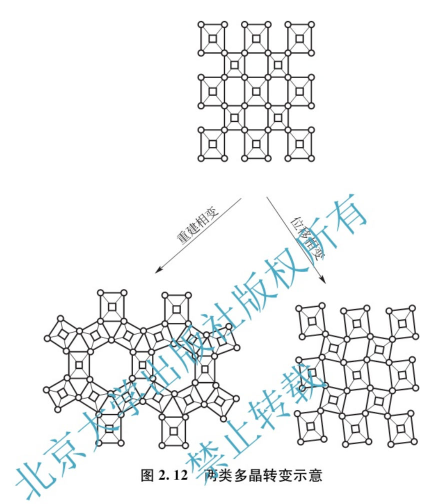





图2.12 两类多晶转变示意

2. 重建性转变

这种转变破坏原有原子间化学键，改变原子最邻近配位数，使晶体结构完全改变。这种转变所需的能量较高，转变速度较慢，从动力学来说，甚至有的重建相变趋于无限期的，故这类转变往往进行的不彻底。如果冷却速度较快的话，高温型变体经常以介稳状态保留到低温而不发生相变，α-石英、α-鳞石英与α-方石英之间的转变属于重建性转变。

根据多晶转变的方向可以分为可逆转变与不可逆转变两类。可逆转变又称双向转变，指在一定温度下，同质多晶变体可以相互转变，即当温度高于或低于转变点时，两种变体可以反复瞬时转变，位移性转变都属于可逆转变。不可逆转变又称单向转变，指在转变温度下，一种变体可以转变为另一种变体，而反向转变却几乎不可能。少数重建性转变是不可逆转变。例如，α-石英在温度超过870℃并有矿化剂存在时，可逆变成α-鳞石英。但α-鳞石英冷却到870℃以下却不转变为α-石英，而转变为β-鳞石英、γ-鳞石英。又如，β-$C_2S$($\beta$-2CaO·$SiO_2$)在500℃以下可以转变成γ-$C_2S$。但重新升温后，γ-$C_2S$却不能转变为β-$C_2S$，需要先在较高温度下转变成α-$C_2S$，然后通过快速冷却才能再变成β-$C_2S$。在无机材料制备过程中，利用多晶转变的不可逆性，可以得到一些有用的介稳晶体。

同质异构转变在生产和制品使用中有着非常重要的意义。同质异构转变都不同程度地伴随有体积效应，人们有时候要利用这种体积效应对生产有利的一面，如生产刚玉制品引入少

量 $ZrO_2$ 就是利用它在相变过程中的体积效应会产生增韧作用；有时还要设法抑制其不利的一面，制得预期结构的制品，如在硅质耐火制品的生产中，为获得相变过程体积效应最小的鳞石英，通过加入少量矿化剂如铁鳞和石灰的办法，在高温下形成液相，先溶解石英，而后析出鳞石英，形成以鳞石英晶型为主的较理想的结构，这是制造硅砖的核心问题。生产和使用中这方面的例子还有许多。

## 2.5 鲍 林 规 则

鲍林在1928年鉴于理论和实践的结合，根据当时已测定的结构数据和晶格能公式所反映的原理，归纳总结出了几条规律，这就是有名的鲍林规则。用鲍林规则分析离子晶体结构简单明了，突出结构特点。鲍林规则不但适用于结构简单的离子晶体，也适用于结构复杂的离子晶体以及硅酸盐晶体。由于鲍林规则所主要依据的离子半径有不确定因素，使得鲍林规则会有例外，但就大多数离子晶体结构而言，还是能够运用鲍林规则得到很好说明的。鲍林规则主要包括下述五方面。



第一规则，又称负离子配位多面体规则。“离子化合物中，在正离子的周围形成一负离子配位多面体，负离子在多面体的角顶，正离子在负离子多面体中心，正负离子间的距离取决于半径之和，配位数取决于正负离子半径之比”。在离子化合物中，正离子的配位数通常为4和6，但也有少数为3、8、12，见表2-12。

**表2-12 各种正离子的氧离子配位数**

| 氧离子配位数 | 正离子 |
|---|---|
| 3 | $B^{3+}$，$C^{4+}$，$N^{5+}$ |
| 4 | $Be^{2+}$，$B^{3+}$，$Al^{3+}$，$Si^{4+}$，$P^{5+}$，$S^{6+}$，$Cl^{7+}$，$V^{5+}$，$Cr^{6+}$，$Mn^{7+}$，$Zn^{2+}$，$Ca^{2+}$，$Ce^{4+}$，$As^{5+}$，$Se^{6+}$ |
| 6 | $Li^{+}$，$Mg^{3+}$，$Al^{3+}$，$Se^{3+}$，$Ti^{4+}$，$Cr^{3+}$，$Mn^{2+}$，$Fe^{2+}$，$Fe^{3+}$，$Co^{2+}$，$Ni^{2+}$，$Cu^{2+}$，$Zn^{2+}$，$Ga^{3+}$，$Nb^{5+}$，$Ta^{5+}$，$Sn^{4+}$ |
| 6～8 | $Na^{+}$，$Ca^{2+}$，$Sr^{2+}$，$Y^{3+}$，$Zr^{4+}$，$Cd^{2+}$，$Ba^{2+}$，$Ce^{4+}$，$Sm^{3+}$，$Lu^{3+}$，$Th^{4+}$，$U^{4+}$ |
| 8～12 | $Na^{+}$，$K^{+}$，$Ca^{2+}$，$Rb^{+}$，$Sr^{2+}$，$Cs^{+}$，$Ba^{2+}$，$La^{3+}$，$Ce^{3+}$，$Sm^{3+}$，$Pb^{2+}$ |

第二规则，又称静电价规则。“在一个稳定的离子晶体结构中，正负离子间的电荷一定平衡，每一个负离子电荷数 $Z_-$ 等于或近似等于它从周围正离子得到的静电键强度 $S$ 的总和，其偏差≤1/4价”。静电键强度 $S$ 等于该正离子的电价 $Z$ 除以它的配位数 $n$，即 $S=Z_+/n$，则负离子电荷数 $Z_-=\sum_i S_i=\sum_i (Z_+/n_+)_i$。以NaCl晶体为例，每一个 $Na^+$ 处于6个 $Cl^-$ 所形成的配位体中，所以其静电键强度为 $S=1/6$；而每一个 $Cl^-$ 同时与6个 $Na^+$ 相配位，$Cl^-$ 得到的阳离子静电键强度总和等于 $6\times1/6=1$，正好等于 $Cl^-$ 的电价，所以NaCl晶体结构是稳定的。

离子静电价的饱和对于晶体结构的稳定性是相当重要的。不仅可以保证晶体在宏观上的电中性，还能在微观上使阴、阳离子的电价得到满足，使配位体和整个晶体结构稳定。静电价规则对于了解和分析硅酸盐晶体结构是非常重要的。这一规则可以用于判断某种晶体结构是否稳

定，还可以用于确定共用同一阴离子的配位多面体的数目。例如，在 $CaTiO_3$ 结构中，$Ca^{2+}$、$Ti^{4+}$、$O^{2-}$ 离子的配位数分别为 12、6、6。$O^{2-}$ 离子的配位多面体是［$OCa_4Ti_2$］，则 $O^{2-}$ 离子的电荷数，与 $O^{2-}$ 离子的电价相等，故晶体结构是稳定的。在［$SiO_4$］四面体中，$Si^{4+}$ 位于有四个 $O^{2-}$ 构成的四面体的中央，从 $Si^{4+}$ 分配至每一个 $O^{2-}$ 的静电键强度为 4/4=1；若在［$AlO_6$］八面体中，从 $Al^{3+}$ 分配至每一个 $O^{2}$ 的静电键强度为 1/2；而在［$MgO_6$］八面体中，从 $Mg^{2+}$ 分配至每一个 $O^{2-}$ 的静电键强度则为 1/3。因此，对于［$SiO_4$］四面体中的每一个 $O^{2-}$ 还可以同时与另一个［$SiO_4$］四面体中的 $Si^{4+}$ 相配位，或同时与两个［$AlO_6$］八面体中的 $Al^{3+}$ 相配位，或同时与三个［$MgO_6$］八面体中的 $Mg^{2+}$ 相配位(即这个［$SiO_4$］四面体中的一个 $O^{2-}$ 可以同时与另一个、两个或三个配位多面体共用)，使［$SiO_4$］四面体中的每一个 $O^{2-}$ 的电价得到饱和。

第三规则，负离子多面体共用顶、棱和面的规则。“在一个配位结构中，配位多面体共用棱边，特别是共用面的存在，会降低这个结构的稳定性。对高电价、低配位的正离子来说，这个效应更显著”。这个规则说明了为什么［$SiO_4$］四面体只能以共顶连接，而［$AlO_6$］却可以共棱连接，特殊情况下，如在刚玉中［$AlO_6$］还可以共面连接。事实上，在硅酸盐矿物中，只发现［$SiO_4$］共顶相连，没有共棱，共面相连的。

表 2-13 表示的是几种配位多面体分别以共顶、共棱和共面相连时，两个中心离子的距离变化情况。假设两个四面体共顶连接时中心距离为 1，则共棱、共面时各为 0.58 和 0.33。若是八面体，则各为 1，0.71 和 0.58。两个配位多面体连接时，随着共用顶点数目的增加，中心阳离子之间距离缩短，阳离子之间的斥力将显著地增加，并且阳离子配位数越小，这种斥力越显著，这样的晶体结构是不稳定的。



**表 2-13　配位多面体共用顶、棱、面的规则**

| 连接方式 | 共用顶点数 | 配位三角体 | 配位四面体 | 配位八面体 | 配位立方体 |
|---|---|---|---|---|---|
| 共顶 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 共棱 | 2 | 0.5 | 0.58 | 0.71 | 0.82 |
| 共面 | 3 或 4 | — | 0.33 | 0.58 | 0.58 |

第四规则，不同种类正离子配位多面体间连接规则。在硅酸盐和多元离子化合物中，正离子的种类往往不止一种，可能形成一种以上的配位多面体。对于多种正离子所形成的配位多面体，在晶体结构中如何连接？引出鲍林第四规则：“在含有一种以上正离子的离子晶体中，一些电价较高，配位数较低的正离子配位多面体之间，有尽可能彼此互不连接的趋势”。而通过其他阳离子的配位多面体分隔开来，最多也只能共顶相连。例如，在具有岛状结构的硅酸盐矿物镁橄榄石($Mg_2SiO_4$)中 $Si^{4+}$ 电价高、配位数低，$Si^{4+}$ 之间斥力较大，［$SiO_4$］四面体之间互不结合而孤立存在，但是 $Si^{4+}$ 和 $Mg^{4+}$ 之间的斥力较小，故［$SiO_4$］四面体和［$MgO_6$］八面体之间共顶和共棱相连，形成稳定的结构。

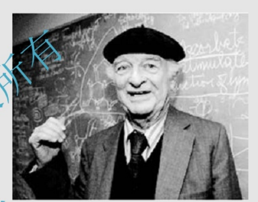
第五规则，节约规则。“在同一晶体中，同种正离子与同种负离子的结合方式应最大限度地趋于一致”。例如，在硅酸盐晶体中，不会同时出现［$SiO_4$］四面体和［$Si_2O_7$］双四面体结构基元，尽管它们之间符合鲍林其他规则。如果组成不同的结构基元较多，每一种基元要形成各自的周期性、规则性，则它们之间会相互干扰，不利于形成晶体结构。又如，在石榴石 $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$ 中，$Ca^{2+}$、$Al^{3+}$、和 $Si^{4+}$ 的配位数分别为 8、6 和 4。根据静电价规则，1

个 $O^{2-}$ 可以同时与 2 个 $Ca^{2+}$、1 个 $Al^{3+}$ 和 1 个 $Si^{4+}$ 配位，也可以与 2 个 $Al^{3+}$ 和 1 个 $Si^{4+}$ 配位或 4 个 $Ca^{2+}$ 和 1 个 $Si^{4+}$ 配位。但后一种情况不符合节约规则，实际晶体中都是以前一种方式配位的。

必须指出，鲍林规则仅适用于离子晶体以及带有不明显共价键性的离子晶体，而且还有少数例外情况。例如，链状硅酸盐矿物透辉石，硅氧链上的活性氧得到的阳离子静电价强度总数和为 23/12 或 19/12(小于 2)，而硅氧链上的非活性氧得到的阳离子静电价强度总和为 5/2(大于 2)，不符合静电价规则，但仍然能在自然界稳定存在。




**量子化学大师鲍林(Linus pauling)**



著名的量子化学家，1901 年 2 月 18 日出生在美国俄勒冈州波特兰市，在化学的多个领域都有过重大贡献。曾两次荣获诺贝尔奖金(1954 年化学奖，1962 年和平奖)，有很高的国际声誉。

1922 年，考取了加州理工学院的研究生，师从著名化学家诺伊斯。鲍林在诺伊斯的指导下，完成的第一个科研课题是测定辉铝矿(mosz)的晶体结构，鲍林用 X 射线衍射法，测定了大量的数据，最后确定了 mosz 的结构，1925 年，鲍林以出色的成绩获得化学哲学博士学位。他系统地研究了化学物质的组成、结构、性质三者的联系，同时还从方法论上探讨了决定论和随机性的关系。他于 1926 年 2 月去欧洲，在索未菲实验室里工作一年，然后又到玻尔实验室工作了半年，还到过薛定谔和德拜实验室。这些学术研究，使鲍林对量子力学有了极为深刻的了解，坚定了他用量子力学方法解决化学键问题的信心。鲍林从读研究生到去欧洲游学，所接触的都是世界第一流的专家，直接面临科学前沿问题，这对他后来取得学术成就是十分重要的。

鲍林提出了杂化轨道的理论和“共振论”。他还是分子生物学的奠基人之一。他坚决反对把科技成果用于战争，特别反对核战争，并号召科学家们致力于和平运动，倾注了很多时间和精力研究防止战争、保卫和平的问题。他为和平事业所作的努力，遭到美国保守势力的打击，20 世纪 50 年代初，美国奉行麦卡锡主义，曾对他进行过严格的审查，怀疑他是美共分子，限制他出国讲学，干涉他的人身自由。1954 年，鲍林荣获诺贝尔化学奖以后，美国政府才被迫取消了对他的出国禁令。

1994 年 8 月 19 日，鲍林在美国加州比格塞市逝世。



## 2.6 晶体场理论

大部分离子晶体的化学特性，是可以根据这种简单的静电理论来予以说明的。但是，对部分填充 $d$ 或 $f$ 轨道的非球形对称的过渡元素离子，却不能用同样的理论解释由这些离子参与构成一系列的晶体中所出现的一些现象。晶体场理论可以圆满解释许多过渡元素化合物

中用经典静电理论无法解释的许多现象，如尖晶石型化合物的晶体结构、玻璃中离子着色机理等。

### 2.6.1 晶体场理论原理

晶体场理论认为，晶体结构中的每个阳离子都处于一个晶体场之中，中心阳离子与周围配位体之间只存在纯粹的静电作用(吸引与排斥)。因而将中心阳离子与配位体间的化学键看成类似于晶体中的价键，并且配位体都被作为点电荷来看待。所谓晶体场是指晶格中中心阳离子周围的配位多面体(与阳离子配位的阴离子或负极朝向中心阳离子的偶极分子)所形成的一个静电势场，中心阳离子就处于该势场之中。

我们已知过渡元素离子的核外电子排布为

$$\cdots ns^2 np^6 (\mathrm{n}-1) d^{0\sim10}$$

其特点是，一般具有未填满的 $d$ 电子层。$d$ 电子层中有五个 $d$ 轨道，它们的电子云在空间的分布如图 2.13 所示，其中 $d_{x^2-y^2}$ 和 $d_{z^2}$ 轨道沿坐标轴方向伸展；$d_{xy}$、$d_{xz}$、$d_{yz}$ 轨道则沿坐标轴的对角线方向伸展。每个 $d$ 轨道都可容纳自旋相反的一对电子。当一个过渡元素离子处于球形对称的势场中时，五个 $d$ 轨道具有相同的能量，即所谓五重简并，电子占据任一轨道的概率均相同。

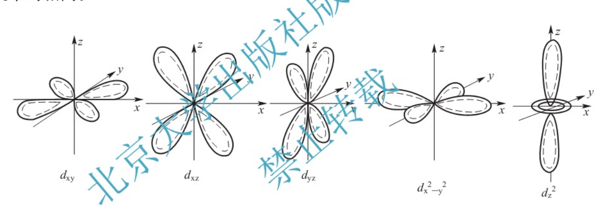





图 2.13 5 个 $d$ 轨道的空间分布示意图

但是，当一个过渡元素离子处于一个晶体场中时，与周围的配位体相互发生静电作用。一方面，过渡元素离子本身的电子层结构将受到配位体的影响而发生变化，使得原来能量状态相同的五个 $d$ 轨道发生分裂，部分 $d$ 轨道的能量状态降低而另一部分 $d$ 轨道的能量状态增高，具体能级分裂情况随晶体场的性质(配位体的种类和形状)的不同而异。另一方面，配位多面体的配置也受到中心过渡元素离子的影响而发生变化，引起配位多面体的畸变。一般，配位多面体对中心离子的影响是主要的，中心离子对配位体的影响只在某些离子的情况下才较为显著。

### 2.6.2 不同配位多面体晶体场中 $d$ 轨道能级的分裂

首先考虑一个过渡元素离子在正八面体晶体场中的情况。当六个带负电荷的配位体(如 $O^{2-}$ 等阴离子或者 $H_2O$ 等偶极分子的负端)分别沿三个坐标轴 $\pm x$、$\pm y$ 和 $\pm z$ 方向向中心过渡金属阳离子接近，形成正八面体配合物时，中心离子沿坐标轴方向伸展的 $d_{z^2}$ 和 $d_{x^2-y^2}$ 轨道便与配位体处于迎头相碰的位置(图 2.14(a) 、(b))，这两个轨道上的电子将受到带负电荷的配位体的排斥作用，能级增高；而沿着坐标轴对角线方向伸展的 $d_{xy}$、$d_{xz}$ 和 $d_{yz}$ 轨道，正好插在配位体的间隙之中(图 2.14(c)、(e)、(d) )，受到配位体电子云的排斥作用较弱，

因而能级较低。这样，原来能量相等的五个 $d$ 轨道，在晶体场中便分裂成为两组：一组是能量较高的 $d_{z^2}$ 和 $d_{x^2-y^2}$ 轨道组，称为 $e_g$ 组轨道；另一组是能量较低的 $d_{xy}$、$d_{xz}$ 和 $d_{yz}$ 轨道组，称为 $t_{2g}$ 组轨道(图 2.15(a))。过渡元素离子中原来五重简并的 $d$ 轨道，在晶体场中发生能量上的变化而分裂的现象，称为晶体场分裂。

(a) (b) (c) (d) (e)

**图 2.14　五种 *d* 轨道在八面体空隙中的方位**



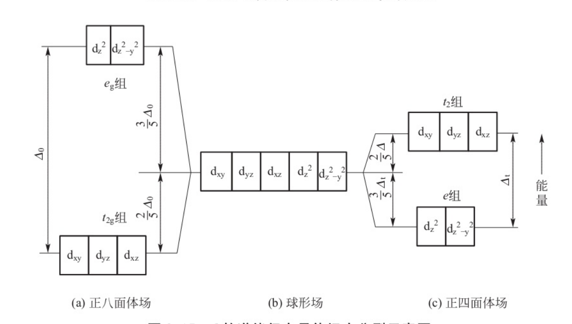



**图 2.15　*d* 轨道能级在晶体场中分裂示意图**

能级分裂后 $e_g$ 轨道中的每个电子所具有的能量 $E(e_g)$ 与 $t_{2g}$ 轨道中每个电子的能量 $E(t_{2g})$

两者的差，称为晶体场分裂参数。在正八面体场中，将它记为$\Delta_0$(或$10D_g$)。

$$\Delta_0 = E(e_g) - E(t_{2g}) \quad (2-15)$$

晶体场分裂参数$\Delta_0$表示电子从分裂后$d$轨道中的低能级跃迁到高能级所需能量，$\Delta_0$值越大则电子越不容易跃迁到高能级轨道中。

$d$轨道在晶体场中能级分裂，服从于所谓的“重心”规则，即$d$轨道在晶体场的作用下发生分裂的过程中，其总能量保持不变。如果以未分裂时(即球形场中)的$d$轨道的能量为0，则

$$4E(e_g) + 6E(t_{2g}) = 0 \quad (2-16)$$

由式(2-15)和式(2-16)可得：

$$E(e_g) = \frac{3}{5}\Delta_0, \quad E(t_{2g}) = -\frac{2}{5}\Delta_0 \quad (2-17)$$

如果过渡元素离子在一个四面体配位的晶体场中，此时$d_{z^2}$和$d_{x^2-y^2}$轨道恰好插入在配位体的间隙之中(图2.16(a)、(b))，而$d_{xy}$、$d_{xz}$、$d_{yz}$轨道与配位体靠得较近(图2.16(e)、(d)、(c))，结果产生了与正八面体晶体场中相反的的能级分裂情况，即$d_{xy}$、$d_{xz}$、$d_{yz}$三个轨道(此时称为$t_2$组轨道)的能级增高，而$d_{z^2}$和$d_{x^2-y^2}$两个轨道(称为$e$组轨道)能级降低(图2.15(c))。相应的晶体场分裂参数为$\Delta_t$。设$E(t_2)$和$E(e)$分别为$t_2$组轨道和$e$组轨道中电子的能量，则：

$$\Delta_t = E(t_2) - E(e) \quad (2-18)$$

并且根据“重心”规则，可得：

$$E(e) = -\frac{3}{5}\Delta_t, \quad E(t_2) = \frac{2}{5}\Delta_t \quad (2-19)$$



(a) (b)

(c) (d) (e)

**图 2.16 五种 $d$ 轨道在四面体空隙中的方位**

计算表明，当配位体相同并且配位体与中心离子的距离也相同时，在正四面体场中 $d$ 轨道在晶体场中能级分裂参数 $\Delta_t$ 仅为正八面体场中的 4/9，即：

$$\Delta_t=\frac{4}{9}\Delta_0=0.445\Delta_0 \tag{2-20}$$

实际晶体中阳离子位置的对称性，往往低于正八面体或正四面体的对称性。在这样的晶体场中，原来是五重简并的五个 $d$ 轨道，在能量上可以分裂成为三组、四组乃至五组彼此分开的轨道。

### 2.6.3 晶体场稳定化能和过渡元素离子的电子构型

从式(2-17)可知，与处于球形场中的离子相比，在正八面体晶体场中，$t_{2g}$ 组轨道中的每一个电子将使离子的总静电能降低 $2\Delta_0/5$，使离子的稳定程度增加 $2\Delta_0/5$，而 $e_g$ 组轨道中的每一个电子，使离子的总能量增高 $3\Delta_0/5$，从而使稳定程度减少 $3\Delta_0/5$。因此，当一个过渡元素离子从 $d$ 轨道未分裂的状态进入到八面体配位位置中时，它的总静电能将改变 $\varepsilon_0$：

$$\varepsilon_0=-\frac{2}{5}\Delta_0\cdot N(t_{2g})+\frac{3}{5}\Delta_0\cdot N(e_g) \tag{2-21}$$

式中，$N(t_{2g})$ 和 $N(e_g)$ 分别为 $t_{2g}$ 组和 $e_g$ 组轨道内的电子数。

对于正四面体场来说，基于完全相同的原理，根据(2-19)式的关系，其离子总静电能的改变 $\varepsilon_t$ 为：

$$\varepsilon_t=-\frac{2}{5}\Delta_t\cdot N(t_2)-\frac{3}{5}\Delta_t\cdot N(e) \tag{2-22}$$

式中，$N(t_2)$ 和 $N(e)$ 分别为 $t_2$ 组和 $e$ 组轨道内的电子数目。对于其他的晶体场，都可按此原理类推。根据电子排布的规则，$\varepsilon$ 永远不可能出现正值。

我们把过渡元素离子从 $d$ 轨道未分裂的球形场中进入到晶体场中时，其总静电能改变的负值称为晶体场稳定化能，缩写为 CFSE(Crystal field stabilization energy)。在数值上，CFSE $=|\varepsilon|$。它代表位于配位多面体中的离子与处于球形场中的同种离子相比，在能量上的降低，也就是代表晶体场所给予离子的一种额外稳定化作用。表 2-14 列出了过渡元素离子在晶体场中的电子排布和晶体场稳定化能 CFSE，表中 CFSE 取绝对值。



**表 2-14 过渡元素离子在晶体场中的电子排布和晶体场稳定化能 CFSE**

| 3d电子数 | 离子 | 八面体配位 | | | | 四面体配位 | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 弱场(高自旋) | | 强场(低自旋) | | 弱场(高自旋) | | 强场(低自旋) | |
| | | 电子排布 | CFSE | 电子排布 | CFSE | 电子排布 | CFSE | 电子排布 | CFSE |
| 0 | $Sc^{3+}$，$Ti^{4+}$ | $(t_{2g})^0(e_g{}^0)$ | 0 | $(t_{2g})^0(e_g)^0$ | 0 | $(e)^0(t_2)^0$ | 0 | $(e)^0(t_2)^0$ | 0 |
| 1 | $Ti^{3+}$ | $(t_{2g})^4(e_g)^0$ | $0.4\Delta_0$ | $(t_{2g})^1(e_g)^0$ | $0.4\Delta_0$ | $(e)^1(t_2)0$ | $0.6\Delta_t$ | $(e)^1(t_2)^0$ | $0.6\Delta_t$ |
| 2 | $V^{3+}$ | $(t_{2g})^2(e_g)^0$ | $0.8\Delta_0$ | $(t_{2g})^2(e_g)^0$ | $0.8\Delta_0$ | $(e)^2(t_2)^0$ | $1.2\Delta_t$ | $(e)^2(t_2)^0$ | $1.2\Delta_t$ |
| 3 | $V^{2+}$，$Cr^{3+}$ | $(t_{2g})^3(e_g)^0$ | $1.2\Delta_0$ | $(t_{2g})^3(e_g)^0$ | $1.2\Delta_0$ | $(e)^2(t_2)^1$ | $0.8\Delta_t$ | $(e)^3(t_2)^0$ | $1.8\Delta_t$ |
| 4 | $Cr^{2+}$，$Mn^{3+}$ | $(t_{2g})^3(e_g)^1$ | $0.6\Delta_0$ | $(t_{2g})^4(e_g)^0$ | $1.6\Delta_0$ | $(e)^2(t_2)^2$ | $0.4\Delta_t$ | $(e)^4(t_2)^0$ | $2.4\Delta_t$ |
| 5 | $Mn^{2+}$，$Fe^{3+}$ | $(t_{2g})^3(e_g)^2$ | 0 | $(t_{2g})^5(e_g)^0$ | $2\Delta_0$ | $(e)^2(t_2)^3$ | 0 | $(e)^4(t_2)^1$ | $2\Delta_t$ |

（续）

| 3d电子数 | 离子 | 八面体配位 | | | | 四面体配位 | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 弱场(高自旋) | | 强场(低自旋) | | 弱场(高自旋) | | 强场(低自旋) | |
| | | 电子排布 | CFSE | 电子排布 | CFSE | 电子排布 | CFSE | 电子排布 | CFSE |
| 6 | $Fe^{2+}$，$Co^{3+}$ | $(t_{2g})^4(e_g)^2$ | $0.4\Delta_0$ | $(t_{2g})^5(e_g)^0$ | $2.4\Delta_0$ | $(e)^3(t_2)^3$ | $0.6\Delta_t$ | $(e)^4(t_2)^2$ | $1.6\Delta_0$ |
| 7 | $Co^{2+}$ | $(t_{2g})^5(e_g)^2$ | $0.8\Delta_0$ | $(t_{2g})^6(e_g)^1$ | $1.8\Delta_0$ | $(e)^4(t_2)^3$ | $1.2\Delta_t$ | $(e)^4(t_2)^3$ | $1.2\Delta_t$ |
| 8 | $Ni^{2+}$ | $(t_{2g})^6(e_g)^2$ | $1.2\Delta_0$ | $(t_{2g})^6(e_g)^2$ | $1.2\Delta_0$ | $(e)^4(t_2)^4$ | $0.8\Delta_t$ | $(e)^4(t_2)^4$ | $0.8\Delta_t$ |
| 9 | $Cu^{2+}$ | $(t_{2g})^6(e_g)^3$ | $0.6\Delta_0$ | $(t_{2g})^6(e_g)^3$ | $0.6\Delta_0$ | $(e)^4(t_2)^5$ | $0.4\Delta_t$ | $(e)^4(t_2)^5$ | $0.4\Delta_t$ |
| 10 | $Zn^{2+}$ | $(t_{2g})^6(e_g)^4$ | 0 | $(t_{2g})^6(eg)^4$ | 0 | $(e)^4(t_2)^6$ | 0 | $(e)^4(t_2)^6$ | 0 |

一个过渡元素离子在给定晶体场中的晶体稳定化能的具体数值主要取决于两个因素：一是离子本身的电子构型，二是晶体场分裂参数 $\Delta$ 的大小。过渡元素离子在电子构型上的差别，主要表现在 $d$ 电子的数目及其排布方式的不同。对于某一个过渡元素离子而言，$d$ 电子数是确定的，但 $d$ 电子的排布方式在不同的晶体场中可能不同。当离子处于球形场中时，其 $d$ 电子的排布遵循洪特规则，将尽可能多地分别占据空的轨道，且自旋平行，只有当五个 $d$ 轨道全为半满时，才开始自旋成对地填充。当两个电子处于同一轨道中时，静电斥力将增大，因此，要使第二个电子填充到在同一个轨道中，必须给予一定的能量来克服所增加的这部分静电斥力，这一能量称为电子成对能，记为 $P$。显然成对能越大，电子就越不容易成对。

当离子处于一个晶体场中，如在八面体场中时，$d$ 轨道便分裂成能量差为 $\Delta_0$ 的 $t_{2g}$ 和 $e_g$ 两组轨道。这时，$d$ 电子的排布将受到两种相反的影响。为了尽可能地降低体系的总能量，$\Delta_0$ 的影响要求电子尽先填充能量较低的 $t_{2g}$ 轨道，但 $P$ 的影响则要求电子尽可能多地分占空轨道。当 $\Delta_0 < P$ 时，为弱场条件，电子只有在自旋平行地分占了全部五个 $d$ 轨道之后，才开始在能量较低的 $t_{2g}$ 轨道中继续填充而形成自旋成对，因而离子具有尽可能多的自旋平行的不成对电子，处于所谓的高自旋状态。反之，在强场条件下，$\Delta_0 > P$，电子只有在 $t_{2g}$ 轨道全被自旋成对的电子填满之后，才开始填充 $e_g$ 轨道，此时，离子处于所谓的低自旋状态。

例如，$Fe^{2+}(3d^6)$离子处于八面体场中时，在弱场条件下，其 6 个 $d$ 电子中首先有 3 个电子分占 $t_{2g}$ 组的三个轨道，且自旋平行。然后因 $\Delta_0 < P$，故又有 2 个电子自旋平行地分占 $e_g$ 组的两个轨道，从而使 $d$ 轨道达到半满。最后的 1 个电子才再填充 $t_{2g}$ 组中的一个轨道而自旋成对，从而构成高自旋的 $(t_{2g})^4(e_g)^2$ 的电子排列。按式(2-21)计算，其 CFSE 为 $(2/5)\Delta_0$。如果在八面体场的强场条件下，对于 $Fe^{2+}$，当 $t_{2g}$ 组的三个轨道半满后，由于 $\Delta_0 > P$，故接着不是填充 $e_g$ 组轨道，而是再次填充 $t_{2g}$ 组轨道，使之自旋成对地达到全满，构成低自旋态的 $(t_{2g})^6(e_g)^0$ 的 $d$ 电子排布，此时相应的 CFSE 为 $(12/5)\Delta_t$。

对于四面体而言，在弱场条件下 $Fe^{2+}$ 的 6 个 $d$ 电子的填充顺序应当是：$e$ 组半满，然后 $t_2$ 组半满，最后填充 $e$ 组，电子排布为 $(e)^3(t_2)^3$，其 CFSE 为 $(3/5)\Delta_t$。强场条件下的顺序是：$e$ 组半满，然后 $e$ 组全满，最后填充 $t_2$ 组，电子排布为 $(e)^4(t_2)^2$，其 CFSE 为 $(8/5)\Delta_t$。

常见的过渡元素离子在硫化物中一般都是低自旋的，在氧化物和硅酸盐中，除 $Co^{3+}$ 和 $Ni^{3+}$ 外，都是高自旋的。适用于氧化物和硅酸盐的一些 CFSE 值见表 2-14。

### 2.6.4 八面体择位能

通过测定离子的吸收光谱可以求得的 $\Delta$ 值，再乘以相应的系数，即可得出离子的晶体

场稳定化能 CFSE 的具体数值。表 2-15 所列为 McClure 测定计算的氧化物中过渡元素离子的晶体场稳定化能 CFSE 和八面体择位能 OSPE。可以看到，对于任意一个过渡元素离子，其在正八面体场中的晶体场稳定化能总是比在正四面体场中时大。把某一过渡元素离子在这两种晶体场中的 CFSE 的差值，称为该离子的八面体择位能(OSPE)。它代表了该离子位于八面体晶体场中时，与处于四面体晶体场中时相比，在能量上降低的程度，或者说稳定性提高的程度。显然，离子的 OSPE 值越大，它进入八面体配位位置的趋势变越强。在尖晶石矿物中，八面体择位能越大的过渡元素离子越容易进入八面体空隙。

**表 2-15　过渡元素离子在晶体场中的电子排布和晶体场稳定化能 CFSE**

| 3d 电子数 | 离子 | CFSE/(J/mol) | | OSPE/(J/mol) |
|---|---|---|---|---|
| | | 八面体场 | 四面体场 | |
| 0 | $Sc^{3+}$ | 0 | 0 | 0 |
| 1 | $Ti^{3+}$ | 96.72 | 64.48 | 32.24 |
| 2 | $V^{3+}$ | 128.54 | 120.17 | 8.37 |
| 3 | $Cr^{3+}$ | 251.22 | 55.69 | 195.53 |
| 4 | $Mn^{3+}$ | 150.31 | 44.38 | 105.93 |
| 5 | $Mn^{2+}$，$Fe^{3+}$ | 0 | 0 | 0 |
| 6 | $Fe^{2+}$ | 47.73 | 31.40 | 16.33 |
| 7 | $Co^{2+}$ | 71.6 | 62.81 | 8.79 |
| 8 | $Ni^{2+}$ | 122.68 | 27.22 | 95.46 |
| 9 | $Cu^{2+}$ | 92.95 | 27.63 | 65.32 |
| 10 | $Zn^{2+}$ | 0 | 0 | 0 |






**导入案例的解释——姜泰勒效应**

对于具有六配位的过渡金属离子来说，其中 $d^0$、$d^3$、$d^5$、$d^{10}$ 以及高自旋的 $d^5$ 和低自旋的 $d^8$ 离子，它们之中被电子所占据的各个轨道叠合在一起时，所表现出来的整个 $d$ 壳层电子云在空间的分布符合理想的正八面体对称，因此它们在正八面体配位位置中是稳定的。但其他离子，特别是 $d^9$ 和 $d^4$ 离子，它们 $d$ 壳层电子云的空间分布不符合理想的正八面体对称，因此它们在正八面体配位位置中是不稳定的，从而将导致 $d$ 轨道的进一步分裂，并使正八面体配位发生畸变，从而使中心离子稳定。这种由于中心过渡金属离子的 $d$ 电子云分布的对称性和配位体的几何构型不相协调，而导致中心阳离子 $d$ 轨道能级进一步分裂，简并度降低，并使配位体发生畸变，以便达到稳定的效应，称为姜-泰勒效应(Jahn-Teller)，或称畸变效应。

现以 $Cu^{2+}(3d^9)$ 离子为例来说明，如图 2.17 所示。$Cu^{2+}$ 在八面体晶体场中的电子构型为 $(t_{2g})^6(e_g)^3$，但 $(e_g)^3$ 在八面体场中还有两种排列方式，即 $(d_{x^2-y^2})^2(d_{z^2})^1$ 或 $(d_{x^2-y^2})^1(d_{z^2})^2$，$(e_g)^3$ 的能级是双重简并的，但实际并非如此。若为 $(d_{x^2-y^2})^1(d_{z^2})^2$ 时，与符合理想正八面体构型的 $d^{10}$ 离子的电子云密度相比，$d^9$ 离子在 $xy$ 平面内的电子云密度要小一些，有效核正电荷对位于 $xy$ 平面内的四个带负电荷的配位体的吸引力大于对 $z$ 轴上的两个配位体的吸引力，从而形成 $xy$ 平面内的四个短键和 $z$ 轴方向上的两个长键，使配位正八面体畸变成沿 $z$ 轴拉长了的配位四方双锥体。原来是双重简并的 $e_g$ 轨道，便将分裂为两个能级；同时，三重简并的 $t_{2g}$ 轨道也将发生相应的进一步分裂。此时，由于能级最高的 $d_{x^2-y^2}$ 轨道中只有一个电子，因而与在正八面体场中的情况相比，中心阳离子将额外得到 $(1/2)\beta$ 的稳定化能，从而得以在此畸变了的尖四方双锥体配位位置中稳定下来。若为 $(d_{x^2-y^2})^2(d_{z^2})^1$ 电子构型时，则畸变的结果将形成由四个长键和两个短键所构成的扁四方双锥体配位。发生姜-泰勒效应将使系统的总能量下降，稳定化能增加，因而 $3d^4$ 和 $3d^9$ 的水化热有最大值。

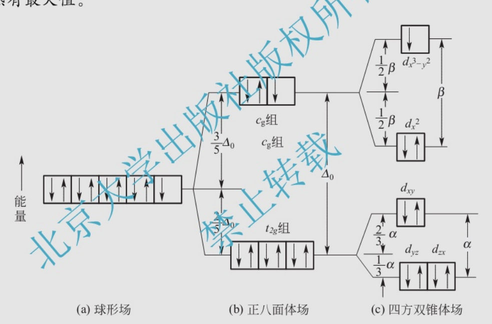



**图 2.17　$Cu^{2+}$ 由于姜-泰勒效应使 $d$ 轨道能级进一步分裂的示意图**



## 本 章 小 结

本章介绍了晶体的基本键合方式，离子晶体通论(诸如等径球和不等径球密堆积原理，正负离子半径比，极化等因素影响晶体的结构)，还介绍了离子晶体结构与其化学组成关系的一些基本规律，即有名的鲍林规则，并详细推导了正负离子临界半径比与配位多面体的关系。最后介绍了主要用于解释过渡元素化合物晶体结构及其现象的晶体场理论和配位场理论。




2.1 名词解释：晶格能，离子半径，配位数与配位体，离子极化，同质多晶与多晶转变，位移性转变与重建性转变，晶体场理论与配位场理论。

2.2 依据结合力的本质不同，晶体中的键合作用分为哪几类？其特点是什么？

2.3 以 NaCl 晶胞为例，试说明面心立方堆积中的八面体和四面体空隙的位置和数量。

2.4 半径为 R 的球，相互接触排列成体心立方结构，试计算能填入其空隙中的最大小球半径 $r$。体心立方结构晶胞中最大的空隙的坐标为(0，1/2，1/4)。

2.5 根据半径比关系，说明下列离子与 $O^{2-}$ 配位时的配位数各是多少？已知 $r_{O^{2-}}=0.132\text{nm}$，$r_{Si^{4+}}=0.039\text{nm}$，$r_{K^{+}}=0.131\text{nm}$，$r_{Al^{3+}}=0.057\text{nm}$，$r_{Mg^{2+}}=0.078\text{nm}$。

2.6 试证明等径球体六方紧密堆积的六方晶胞的轴比 $c/a\approx1.633$。

2.7 计算面心立方、密排六方晶胞中的原子数、配位数、堆积系数。

2.8 根据最密堆积原理，空间利用率越高，结构越稳定，金刚石的空间利用率很低(只有 34.01%)，为什么它也很稳定？

2.9 证明等径圆球六方最密堆积的空隙率为 25.9%。

2.10 试根据原子半径 $R$ 计算面心立方晶胞、六方晶胞、体心立方晶胞的体积。

2.11 面排列密度的定义为：在平面上球体所占的面积分数。

① 画出 MgO(NaCl 型)晶体(111)、(110)和(100)晶面上的原子排布图；

② 计算这三个晶面的面排列密度。

2.12 设原子半径为 $R$，试计算体心立方堆积结构的(100)、(110)、(111)面的面排列密度和晶面族的面间距。

2.13 MgO 晶体结构，$Mg^{2+}$ 半径为 0.072nm，$O^{2-}$ 半径为 0.140nm，计算 MgO 晶体中离子堆积系数(球状离子所占据晶胞的体积分数)；计算 MgO 的密度。并说明为什么其体积分数小于 74.05%？

2.14 $ThO_2$ 具有 $CaF_2$ 结构。$Th^{4+}$ 离子半径为 0.100nm，$O^{2-}$ 离子半径为 0.140nm。

(a) 实际结构中的 $Th^{4+}$ 的配位数与预计配位数是否一致？

(b) 结构是否满足鲍林规则？

2.15 氟化锂(LiF)为 NaCl 型结构，测得其密度为 $2.6\text{g/cm}^3$，根据此数据计算晶胞参数，并将此值与你从离子半径得到的数值进行比较。

2.16 有效离子半径可以通过晶体结构测定算出。在下面 NaCl 型结构晶体中，测得 MgS 和 MnS 的晶胞参数均为 $a=0.520\text{nm}$(在这两种结构中，阴离子是相互接触的)。若 CaS($a=0.567\text{nm}$)、CaO($a=0.480\text{nm}$)和 MgO($a=0.420\text{nm}$)为一般阳离子-阴离子接触，试求这些晶体中各离子的半径。

2.17 $Li_2O$ 的结构是 $O^{2-}$ 作面心立方堆积，$Li^{+}$ 占据所有四面体间隙位置，氧离子半径为 0.132nm。求：(1)计算负离子彼此接触式，四面体空隙所能容纳的最大阳离子半径，并与书末附表 $Li^{+}$ 半径比较，说明此时 $O^{2-}$ 能否互相接触；(2)根据离子半径数据求晶胞参数；(3)求 $Li_2O$ 的密度。

2.18 为什么石英不同系列变体之间的转化温度比同系列体之间的转化温度高得多？

# 第3章 晶体结构




| 知识要点 | 掌握程度 | 相关知识 | 应用方向 |
|---|---|---|---|
| 单质晶体结构 | 掌握 | $A_1$，$A_2$，$A_3$ 结构；金刚石、石墨、$C_{60}$、锑等晶体结构及相关性能 | 晶体结构与其性能之间的对应关系 |
| 二元化合物晶体结构（AB、$AB_2$、$A_mB_n$） | 重点掌握 | 掌握 NaCl、CsCl、ZnS、$CaF_2$、$TiO_2$ 等晶体结构，了解 $La_2O_3$、$Sm_2O_3$、$WO_3$、$ReO_3$、$V_2O_5$、$Nb_2O_5$ 等晶体结构及相关性能 | |
| 多元化合物晶体结构（$ABO_3$、$ABO_4$、$AB_2O_4$） | 重点掌握 | 掌握 $CaTiO_3$、$BaTiO_3$ 的晶体结构，理解尖晶石结构和反尖晶石结构；了解白钨矿等晶体结构及相关性能 | |
| 硅酸盐晶体结构 | 重点掌握 | 掌握结构组成表示，结构类型分类，了解相关结构代表性晶体结构及其相关性能 | |

导入案例

石英受到外力作用时，几何尺寸会发生变化，内部被极化，在表面产生电荷；当外力去掉时，又重新回到原来的状态，这种现象称为压电效应。相反，如果将石英置于变化电场中，几何尺寸也会发生变化，这种由外电场作用导致物体产生机械变形的现象，称为逆压电效应或电致伸缩效应。具有压电效应的物质称为压电材料(或称为压电元件)。常见的压电材料可分为两类，即压电单晶体和多晶体压电陶瓷。压电单晶体有石英(包括天然石英和人造石英)、水溶性压电晶体(包括酒石酸钾钠、酒石酸乙烯二铵、酒石酸二钾等)；多晶体压电陶瓷有钛酸钡压电陶瓷、锆钛酸铅系压电陶瓷、铌酸盐系压电陶瓷和铌镁酸铅压电陶瓷等。

天然石英晶体，其结构形状为一个六角形晶柱，两端为一对称棱锥。在晶体学中，可以把将其用三根互相垂直的轴表示，其中，纵轴 $Z$ 称为光轴，通过六棱线而垂直于光轴的 $X$ 轴称为电轴，与 $X$-$X$ 轴和 $Z$-$Z$ 轴垂直的 $Y$-$Y$ 轴(垂直于六棱柱体的棱面)称为机械轴位移传感器。如果从石英晶体中切下一个平行六面体，并使其晶面分别平行于 $Z$-$Z$、$Y$-$Y$、$X$-$X$ 轴线。晶片在正常情况下呈现电性，若对其施力，则有几种不同的效应。通常把沿电轴($X$ 轴)方向的作用力(一般利用压力)产生的压电效应称为“纵向压电效应”，把沿机械轴($Y$ 轴)方向的作用力产生的压电效应称为“横向压电效应”，沿光轴($Z$ 轴)方向的作用力不产生压电效应。沿相对两棱加力时，则产生切向效应。压电式传感器主要是利用纵向压电效应。





本章从讨论一些具有代表性的晶体结构来逐步认识不同材料的结构类型。

## 3.1 无机非金属单质晶体的结构

同一种元素组成的晶体称为单质晶体。在非金属单质的分子或晶体结构中，原子间的结合力多为共价键，由于共价键具有饱和性，每个原子所形成的共价键的数目受到它本身所提供的与其他原子组成共用电子对的数目所限制。根据休谟-诺瑟瑞(Hume - Rothery)规则：如果非金属元素的原子能以单键与其他原子共价结合形成单质晶体，则每个原子周围共价单键的数目为8减去这个原子最外层的电子数($n$，即元素所在周期表的族数)，即共价单键数目为 $8-n$，即 $8-N$ 规则。如第ⅣA 族的碳、硅、锗和锡的共价键数目为 $8-4=4$。

1. 金刚石型结构

金刚石C在第Ⅳ族元素，共价单键数为：$8-4=4$，每个原子周围有4个单键(或原子)，符合 $8-N$ 规则。金刚石型结构是以金刚石结构作为代表的。金刚石的化学式为C，属立方晶系，基本格子是立方面心格子，空间群符号 Fd3m，晶胞参数 $a_0=0.356$nm。图3.1是金刚石的晶胞图和投影图，此晶胞中共有8个C原子，分别位于立方面心的所有结点位置和交替分布在立方体内8个小立方体中的4个小立方体的中心。有2套等同点，8个顶角

和 6 个面心的质点属于一套，构成立方面心格子，体内的 4 个质点属于另外一套。在金刚石晶体中，C 原子的配位数为 4，整个结构可以看做以顶角相连接的四面体组合而成。碳原子间以共价键连接，键角为 109°28′16″。为了方便表示晶胞，还可以采用投影图，图 3.1 中示出了晶胞在(001)面上的投影图，各质点在 $a$ 轴、$b$ 轴方向上的位置，已在投影图中示出，在 $c$ 轴方向的高度则由数字标出，可以用百分制或者分数表示，比如 50 或者 1/2 均表示在 $c$ 轴方向一半的高度，其余类推。在金刚石晶体中，质点不作紧密堆积，加上 C 原子质量较轻，所以金刚石的密度较小。由于 C—C 之间形成很强的共价键，所以金刚石具有非常高的硬度和熔点，其硬度是自然界所有物质中最高的。由于组成质点单一，有助于声子传导和热辐射，具有很好的导热性能。金刚石还具有半导体性能，以及在广泛的温度压力范围内，具有较好的化学稳定性。因此，金刚石常被用作高硬切割材料和磨料以及钻井用钻头、集成电路中散热片和高温半导体材料。

与金刚石属于同一种类型结构的物质有硅、锗、灰锡(α-Sn)、人工合成立方氮化硼(c-BN)等。自然界中存在少量天然金刚石，工业上主要由石墨经高温高压合成得到。

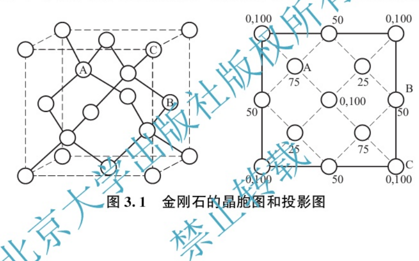


图 3.1　金刚石的晶胞图和投影图



2. 石墨结构

石墨 C 是 $sp^3$ 杂化，不是形成共价单键，不符合 8-$N$ 规则。石墨属六方晶系，六方原始格子，$P6_3/mmc$ 空间群，$a_o$=0.246nm，$c_o$=0.670nm。石墨具有典型的层状结构，每层中碳原子排列成六元环网络，上层面网的碳原子对着下层面网的六元环的中心，如图 3.2 所示。面网内的碳原子被相邻的三个碳原子所包围，键长均为 0.142nm，上下两层碳原子依靠分子键结合，层间距为 0.340nm，要比层内碳原子的距离大两倍多，因此层间价键较层内价键弱。六方石墨层状结构的特点是第三层与第一层重复，图 3.3 示出了石墨的层状结构，虚线范围是单位晶胞。石墨的很多性质是与石墨的这种结构特点密不可分的。由于石墨层间结合力较弱，使其容易沿层间解理，有滑腻感，表现出良好的润滑性，在机械工业上可以作为中低温固体润滑剂。石墨是一种多键型的晶体，它不像金刚石那样只具有单一的共价键，它的层内主要是共价键，但也表现出部分的金属键，这主要是碳原子最外层的四个电子，其中三个用于层内形成共

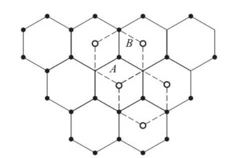
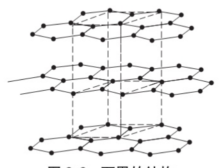


图 3.2　石墨层状晶体结构中原子的中心位置


图 3.3　石墨的结构

价键，多余1个电子可在层内移动，类似于金属中的自由电子。由于石墨中部分金属键的存在，使石墨具有金属光泽，良好的导电，导热等特性。在平行于碳原子层的方向具有良好的导电性，可以用作电极和气氛炉的高温发热体，石墨发热体最高使用温度可达2000℃以上。石墨硬度低，易加工，在惰性气氛中熔点很高，可用于制作高温坩埚。

3. 其他非金属元素单质晶体

根据休谟-诺瑟瑞规则，对于Ⅴ族元素而言，单键个数为：8－5＝3，每个原子周围有3个单键(或原子)，其结构是原子之间首先共价结合形成有限四面体单元(P)或无限层状单元(As、Sb、Bi)，四面体单元或层状单元之间借助范德华力结合形成晶体，属于菱方晶系。对于白磷，是以4个磷原子分子为晶体中一个组成单元，范德华力很弱，所以分子晶体在比较低的温度下即熔融或升华，分解成分子单位，单分子自身的离解则需要更高的温度。

对于第Ⅵ族元素而言，单键个数为：8－6＝2，故其结构是共价结合的无限链状分子或有限环状分子，链或环之间由通过范德华力结合形成晶体，如硫、硒、碲也属于菱方晶系。例如，α-硫的8个S原子通过共价键形成环状分子，以这种环状分子为结构单元通过范德华力连接起来形成硫晶体结构。

对于第Ⅶ族元素而言，每个原子周围共价单键个数为：8－7＝1，因此，其晶体结构是两个原子先以单键共价结合成双原子分子，双原子分子之间再通过范德华力结合形成分子晶体，如元素碘的结构。



## 3.2 二元无机化合物晶体的结构

二元无机化合物包括很多物质，总体来分，包括AB型、$AB_2$型、$A_mB_n$型，其轮廓图如下：

- AB型
  - AB型离子化合物
    - NaCl型(NaCl为透红外材料)
    - CsCl型
    - ZnS型
  - AB型共价化合物，包括立方和六方ZnS型(半导体)
  - NiAs型化合物(接近金属性)
- AB型
  - $AB_2$型离子化合物
    - $CaF_2$型($CaF_2$为激光基质材料)
    - $SiO_2$型($SiO_2$为光学压电等材料)
    - $TiO_2$型($TiO_2$为集成光学棱镜材料)
  - $AB_2$型化合物的层型结构
    - $CdI_2$型
    - $CdCl_2$型
    - (可做固体润滑剂)
  - $AB_2$型化合物的其他结构形式
    - $CaC_2$型
    - 立方$FeS_2$型
    - 正方$FeS_2$型
- $A_mB_n$型
  - $AB_n$型
    - $n=3$
      - 对称结构
      - 层型结构
      - $WO_3$
    - $n>3$ 均以分子型结构存在
  - $A_2B_3$型
    - 刚玉型-$Al_2O_3$(激光基质材料，磨料高频瓷，耐高温材料)
    - 立方C型
    - 立方B型
    - 三方A型

### 3.2.1　AB 型化合物结构

表 3-1 中列出了 AB 型化合物的结构类型与 $r_+/r_-$ 的关系。

**表 3-1　AB 型化合物的结构类型与 $r_+/r_-$ 的关系**

| 结构类型 | $r_+/r_-$ | 实例(右边数据为 $r_+/r_-$ 值) | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| CsCl 型 | 1.000～0.732 | CsCl | 0.91 | CsBr | 0.84 | CsI | 0.75 | | |
| NaCl 型 | 0.732～0.414 | KF | 1.00 | SrO | 0.96 | BaO | 0.96 | RbF | 0.89 |
| | | RbCl | 0.82 | BaS | 0.82 | CaO | 0.80 | CsF | 0.80 |
| | | PbBr | 0.76 | BaSe | 0.75 | NaF | 0.74 | KCl | 0.73 |
| | | SrS | 0.73 | RbI | 0.68 | KBr | 0.68 | BaTe | 0.68 |
| | | SrSe | 0.66 | CaS | 0.62 | KI | 0.61 | SrTe | 0.60 |
| | | MgO | 0.59 | LiF | 0.59 | CaSe | 0.56 | NaCl | 0.54 |
| | | NaBr | 0.50 | CaTe | 0.50 | MgS | 0.49 | NaI | 0.44 |
| | | LiCl | 0.43 | MgSe | 0.41 | LiBr | 0.40 | LiF | 0.35 |
| ZnS 型 | 0.414～0.225 | MgTe | 0.37 | BeO | 0.26 | BeS | 0.20 | BeSe | 0.18 |
| | | BeTe | 0.17 | | | | | | |

从表 3-1 中可以看出 AB 型离子化合物，主要有 CsCl、NaCl、ZnS 三种结构，化合物按其半径比选取结构形式的倾向明显，但也有例外，一些 $r_+/r_- > 0.732$ 及 $r_+/r_- < 0.414$ 的 AB 型化合物仍属 NaCl 型结构，如 KF、SrO、BaO、LiF、LiBr 等。

下面用晶格能与半径比的关系图来解释为什么 NaCl 型结构为最多。从图 3.4 可以看到，当 $r_+/r_- = 1$ 时，形成马德隆常数最大的 CsCl 结构，在负离子半径不变的情况下，晶格能 U 将随正离子半径 $r_+$ 的减小而递增。到了 0.73，是临界值，表明负离子互相碰上了，此时正负离子间距 $r_0$ 将不再因为 $r_+$ 的减小而减小，因此晶格能也不再增大。从图看 CsCl 的曲线自 $r_+/r_- = 0.73$ 以后变平。NaCl、CsCl 的稳定性，即使在 $r_+/r_- = 1 \sim 0.73$ 的范围内也相差甚微，在这种场合下，极化因素就变得很重要，有时甚至起到了决定性的作用。这也就解释了为什么 $r_+/r_-$ 超过 0.73 的 AB 型化合物仍有不少属于 6 配位的 NaCl 结构，同时也解释了 AB 型结构中以 NaCl 型结构为最多的原因。

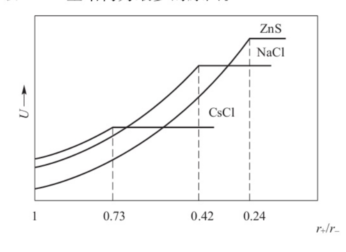



**图 3.4　各种 AB 型结构的晶格能与半径比的关系**

1. NaCl 型结构

NaCl 晶体结构属立方晶系，面心立方格子，$Fm3m$ 空间群，$a_0=0.563\text{nm}$，$Cl^-$ 离子作立方最紧密堆积。由 $r_{Na}/r_{Cl}=0.102/0.181=0.56$ 可知，$Na^+$ 配位数为 6，其填于 $Cl^-$ 形成的八面体空隙中，构成［$NaCl_6$］八面体。由电价规则 $s=1/6$，$i$ 为 6，故每个 $Cl^-$ 由 6 个 $Na^+$ 提供电价，即每 6 个［$NaCl_6$］八面体共用 1 个 $Cl^-$，八面体共棱连接(见图 1.1)。NaCl 结构可以看作 $Cl^-$ 和 $Na^+$ 各构成一套面心立方格子，相互在棱边上穿插而成，一个晶胞含有 4 个 NaCl“分子”。NaCl 晶胞中质点的坐标是 $Cl^-$：0 0 0，$\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$，$\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$，$0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$；$Na^+$：$00\frac{1}{2}$，$\frac{1}{2}00$，$0\frac{1}{2}0$，$\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$。

很多二价碱土金属和二价过渡金属化合物包括氧化物和硫化物都具有 NaCl 型晶体结构，如 MgO、CaO、BaO、SrO、CdO、MnO、FeO、CoO、NiO、CaS、BaSe；氮化物 TiN、LaN、ScN、CrN、ZrN；碳化物 TiC；碱金属、$Ag^+$ 和 $NH_4^-$ 的卤化物和氢化物等。这些化合物都属于 NaCl 型结构，但各自组成不同，正负离子半径也不相同，因此，在结构中，有些化合物结构紧密，有的化合物结构稀松，性质各不相同。

在 NaCl 型结构的氧化物中，碱土金属氧化物中的正离子除 $Mg^{2+}$ 以外均有较大的离子半径，尤其 $Sr^{2+}$ 及 $Ba^{2+}$ 与 $O^{2-}$ 的离子半径比均超过 0.732，因此氧离子的密堆畸变，在结构上比较开放，容易被水分子渗入而水化。在制备材料生产工艺中，如果有游离的碱土金属氧化物如 CaO、SrO、BaO 等存在，则会由于这些氧化物的水化使材料性能发生较大的变化。具体说，MgO 的晶格常数 0.4201nm，静电键强度 $s=\frac{1}{3}$，比 NaCl 高一倍，故离子间结合力强，结构稳定，熔点达 2800℃，是碱性耐火材料镁砖的主要晶相，镁砖用作炼钢高炉耐火材料。而属于同一结构类型的 CaO，由于 $Ca^{2+}$ 的半径比 $Mg^{2+}$ 的半径大得多，填充在八面体空隙中，将其撑松，晶格常数 0.48nm。结构不如 MgO 稳定，极易水化，含量超过一定限度，将引起水泥安全性不良。故在硅酸盐制品中应尽量减少或消除游离 CaO 的水化效应。

NaCl 型结构的晶体中，LiF、KCl、KBr 和 NaCl 等晶体是重要的光学材料。LiF 晶体能用于紫外光波段，而 KCl、KBr 和 NaCl 等晶体适用于红外光波段，可用于制作窗口和棱镜等；PbS 等晶体是重要的红外探测材料。

在研究晶体结构时，常常讨论晶胞常数 $a_0$ 和理论密度 $D_0$。对于一般稳定晶体结构，$r_+/r_-$ 并不处于临界状态。因此阴阳离子配置关系为阴阳离子密切接触，阴离子之间不接触。对于 NaCl 型晶体结构，晶胞常数 $a_0=2(r_++r_-)$。其密度可通过式(3-1)计算：

$$D_0=\frac{nM}{N\cdot a_0^3} \tag{3-1}$$

式中，$n$ 为每个晶胞中化合物的分子数；$M$ 为化合物的分子量；$N$ 为阿伏伽德罗常数。

2. CsCl 型结构

CsCl 型结构属立方晶系(图 3.5)，简单立方格子，$Pm3m$ 空间群，晶格常数为 0.411nm。由 $r_{Cs^+}/r_{Cl^-}=0.169/0.181=0.933$，故 $Cl^-$ 位于简单立方格子的八个顶角上，$Cs^+$ 位于立方体的中心，形成了［$CsCl_8$］正六面体，配位数均为 8，多面体共面连接，一个晶胞内含有一个 $Cs^+$ 和一个 $Cl^-$，即一个晶胞内含有一个 CsCl“分子”。

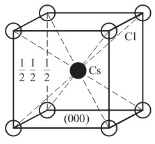
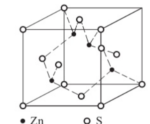


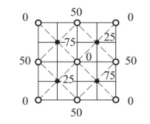
图 3.5 CsCl 晶体结构

$Cl^-$的坐标为0 0 0，$Cs^+$的坐标为$\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$。属于CsCl型结构的晶体还有CsBr、CsI、TlCl、$NH_4Cl$等，在硅酸盐材料中并不普遍。

3. 立方ZnS型结构

立方ZnS结构类型又称闪锌矿型(β-ZnS)，属立方晶系，面心立方格子，$F\bar{4}3m$空间群，晶格常数为0.542nm，$Z=4$，如图3.6所示。





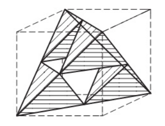


**图3.6 闪锌矿晶体结构**

$r_+/r_-=0.436$，理论上$Zn^{2+}$的配位数应为6，但由于$Zn^{2+}$具有18电子构型，而$S^{2-}$半径大，易于变形，Zn—S键有相当程度的共价性质。因此，$Zn^{2+}$的实际配位数为4，即$S^{2-}$按面心立方紧密堆积，$Zn^{2+}$填充于四面体空隙，填充率为1/2，八面体空隙全部空着。其结构也可以看作，$S^{2-}$和$Zn^{2+}$分别构成一套面心立方格子，在体对角线1/4处互相穿插而成。各质点的坐标是：$S^{2-}$：—0 0 0，$\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$，$\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$，$0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$；$Zn^{2+}$：—$\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}$，$\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}$，$\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$，$\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$。

属于闪锌矿结构的晶体有$\beta$-SiC，其质点间键力很强，熔点很高，硬度很大，热稳定性也好，是一种优良的高温结构材料，另外，相对共价性更强的二价Be、Cd、Hg的硫化物、硒化物、碲化物，以及CuCl、GaAs、AlP、InSb等。



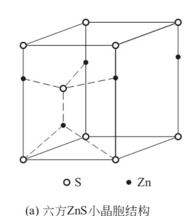
4. 六方ZnS型结构

六方ZnS型又称纤锌矿型，属六方晶系，六方原始格子，$P6_3mc$空间群，晶格常数$a_o=0.382$nm，$c_o=0.625$nm，$Z=6$，如图3.7所示。

与闪锌矿相同，纤锌矿也具有共价键性质。结构可以看成较大的$S^{2-}$按六方紧密堆积，而$Zn^{2+}$离子占据一半的四面体空隙，构成[$ZnS_4$]四面体。由电价规则，每个$S^{2-}$被4个[$ZnS_4$]四面体共用，即4个四面体共顶连接，两者配位数均为4。质点的坐标是：$S^{2-}$—0 0 0，$\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{2}$；$Zn^{2+}$—0 0 $u$，$\frac{2}{3}\frac{1}{3}u-\frac{1}{2}$($u=0.875$)。闪锌矿和纤锌矿互为同质异构体，它们的结构差别仅在于[$ZnS_4$]层排列的方向不同。

属于纤锌矿结构的晶体有BeO、ZnO、AlN、ZnS、CdS、GaAs等。其中BeO晶格常数小，$a=0.268$nm，$c=0.437$nm，$Be^{2+}$半径小(0.034nm)，极化能力强，Be—O间基本属于共价键性，键能较强。因此，BeO熔点2550℃，莫氏硬度9，导热率是$\alpha$-$Al_2O_3$的15～20倍，接近于金属的导热系数，具有良好的耐热冲击性，是导弹燃烧室内衬的重要耐火材料。同时它对辐射具有相当的稳定性，可做核反应堆中的材料。具有纤锌矿型结构的Ⅱ和Ⅵ、Ⅲ和Ⅴ族硫化物、砷化物晶体，是具有声电效应的半导体，可以用来放大超声波。另外，鳞石英是$SiO_2$的一种变体，属六方晶系，其结构如图3.7所示。

上面讨论了AB型二元化合物若干晶体结构类型，其中CsCl和NaCl是比较典型的离子晶体，离子配位关系符合鲍林规则。在ZnS晶体结构中，已不完全是离子键，而是由离子键向共价键过渡，但尚未引起晶体结构类型的根本改变。




(a) 六方ZnS小晶胞结构

(b) 六方ZnS晶体结构

**图 3.7　六方晶系**

在 AB 型化合物中结构形式随组元的大小关系与极化性能而递变的一般倾向是比较清楚的，总结如下：

极化　　　　　　弱→强

负离子　　　　　小→大

正离子　　　　　大→小

惰性气体构型→非惰性气体构型

配位数　　　　　8→6→4→3

　　　　　　　　ZnS　NaCl　ZnS　层型(BN)



### 3.2.2　$AB_2$ 型结构

表 3-2 列出了 $AB_2$ 型化合物的结构类型与 $r_+/r_-$ 的关系，主要包括萤石型($CaF_2$ 为代表)，金红石型($TiO_2$ 为代表)和方石英型($\alpha$-$SiO_2$ 为代表)结构。表中数据显示，$AB_2$ 型晶体也具有按 $r_+/r_-$ 选取结构类型的倾向。

**表 3-2　$AB_2$ 型化合物结构类型与 $r_+/r_-$ 的关系**

| 结构类型 | $r_+/r_-$ | 实例(右边数据为 $r_+/r_-$ 值) | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 萤石($CaF_2$)型 | ≥0.732 | $BaF_2$ | 1.05 | | | | | | |
| | | $PbF_2$ | 0.99 | $SrF_2$ | 0.95 | $HgF_2$ | 0.84 | $ThO_2$ | 0.84 |
| | | $CaF_2$ | 0.80 | $UO_2$ | 0.79 | $CeO_2$ | 0.77 | $PrO_2$ | 0.76 |
| | | $CdF_2$ | 0.74 | $ZrO_2$ | 0.71 | | | | |
| | | $HfF_2$ | 0.67 | $ZrF_2$ | 0.67 | | | | |
| 金红石($TiO_2$)型 | 0.414～0.732 | $TeO_2$ | 0.67 | $MnF_2$ | 0.66 | $PbO_2$ | 0.64 | $FeF_2$ | 0.62 |
| | | $CoF_2$ | 0.62 | $ZnF_2$ | 0.62 | $NiF_2$ | 0.59 | $MgF_2$ | 0.58 |
| | | $SnO_2$ | 0.56 | $NbO_2$ | 0.52 | $MoO_2$ | 0.52 | $WO_2$ | 0.52 |
| | | $OsO_2$ | 0.51 | $IrO_2$ | 0.50 | $RuO_2$ | 0.49 | $TiO_2$ | 0.48 |
| | | $VO_2$ | 0.46 | | | | | | |
| | | $MnO_2$ | 0.39 | $GeO_2$ | 0.36 | | | | |
| $\alpha$-方石英型 | 0.225～0.414 | $SiO_2$ | 0.29 | $BeF_2$ | 0.27 | | | | |

1. 萤石($CaF_2$)型结构

萤石属立方晶系，面心立方格子，Fm3m 空间群，晶格常数 $a$=0.545nm，晶胞分子数 $Z$=4。$CaF_2$ 晶体结构中(图 3.8(a))，$Ca^{2+}$ 按面心立方分布，$r_+/r_-=0.75>0.732$，$Ca^{2+}$ 配位数为 8，$Ca^{2+}$ 位于 $F^-$ 构成的立方体中心。据通式 $CN_A \cdot m = CN_B \cdot n$，求得 $F^-$ 的配位数为 4，$F^-$ 填充于 $Ca^{2+}$ 构成的全部四面体空隙之中。若以 $F^-$ 作简单立方堆积，则构成［$CaF_8$］立方体(图 3.8(b))，$Ca^{2+}$ 填充于半数的立方体空隙中，这些立方体空隙为 $F^-$ 以间隙扩散的方式进行扩散提供了空间，因此，$CaF_2$ 在晶体中，$F^-$ 的弗伦克尔缺陷形成能较低，存在阴离子间隙扩散机制。从空间格子看 $CaF_2$ 晶体中有 3 套等同点，$Ca^{2+}$ 构成一套完整的面心立方格子，$F^-$ 构成了两套面心立方格子，它们在体对角线 $\frac{1}{4}$ 和 $\frac{3}{4}$ 处互相穿插而成。$CaF_2$ 晶胞中质点的坐标表示为：$Ca^{2+}$：—0 0 0，$\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$，$\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$，$0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$；$F^-$：—$\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$，$\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}$，$\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}$，$\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$，$\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$，$\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}$，$\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}$，$\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$。



(a) (b)

**图 3.8 $CaF_2$ 晶体结构**

萤石在玻璃工业中一般用作助熔剂、晶核剂，水泥工业中则用作矿化剂。这是因为 F 电负性大于 O，在硅酸盐熔体中，F 能夺取硅氧阴离子团中的 O，形成简单的阴离子团［$SiF_4$］，是硅酸盐熔体黏度降低。因为 $Ca^{2+}$ 为二价，$F^-$ 半径比 $Cl^-$ 的小，虽然 $Ca^{2+}$ 半径比 $Na^+$ 的稍大，但总的来说，萤石中质点之间的键力较 NaCl 强，反映在其性质上，萤石的硬度为莫氏 4 级，熔点达 1410℃，在水中溶解度小，仅为 0.002；而 NaCl 熔点 808℃，密度 2.16，水中溶解度 35.7。另外，萤石结构中由于有一半的立方体空隙没有被 $Ca^{2+}$ 填充，在(111)面网方向上存在着相互毗邻的同号负离子层，因静电斥力作用，导致晶体在平行于(111)面网方向上易发生解理，故萤石常呈八面体解理。属于萤石结构的氟化物晶体有 $BaF_2$、$PbF_2$、$SnF_2$，氧化物有 $ThO_2$、$CeO_2$、$VO_2$、$UO_2$ 等，相当于具有萤石型结构的 $AO_2$ 型氧化物，$A^{4+}$ 和 $O^{2-}$ 分别占据 $Ca^{2+}$ 和 $F^-$ 的位置。

$ZrO_2$ 有 3 种晶型：单斜相、四方相和立方相。低温型 $ZrO_2$(单斜晶系)结构类似于萤石结构，其晶胞参数为 $a$=0.517nm，$b$=0.523nm，$c$=0.534nm，$\beta$=99°15′。在 $ZrO_2$ 结构中 $r_+/r_-=0.6087$，$Zr^{4+}$ 以 8 配位结构方式存在是不稳定的，实验证明其配位数为 7。因而，低温型 $ZrO_2$ 的结构相当于是扭曲和变形的萤石型结构。$ZrO_2$ 晶体中具有氧离子扩散传导的机制，是一种高温固体电解质，在 900～1000℃ $O^{2-}$ 电导率可达 0.1 S/cm，利用其氧空位的电导性能，制备氧敏传感器元件，常被用作测氧传感器探头、氧泵、固体氧

化物燃料电池中的电解质材料等。$ZrO_2$ 的熔点很高(2680℃)，是一种优良的耐火材料。

在 $CaF_2$ 型晶体结构中，根据 $Ca^{2+}$ 与 $F^-$ 密切接触，$Ca^{2+}$ 之间不接触，$F^-$ 位于 $Ca^{2+}$ 四面体空隙的配置关系，其晶胞常数 $a_0$ 可由式(3－2)计算：

$$a_0 = 2\sqrt{2}(r_+ + r_-)\sin\left(\frac{109°28'}{2}\right) \tag{3-2}$$

碱金属氧化物的结构 $Li_2O$、$Na_2O$、$K_2O$、$Rb_2O$ 属于反萤石型结构，它们的阳离子和阴离子的位置与 $CaF_2$ 型结构完全相反，即碱金属占据 $F^-$ 的位置，$O^{2-}$ 占据 $Ca^{2+}$ 的位置。一些碱金属的硫化物、硒化物、和碲化物也具有反萤石结构。这种正负离子个数及位置颠倒的结构，称为反结构或反同形体。

2. $TiO_2$(金红石)型结构

$TiO_2$ 共有 3 种晶型：锐钛矿、金红石、板钛矿，结构不同，其中金红石是稳定型结构。金红石结构属四方晶系 $P4/mmm$ 空间群，四方原始格子，晶胞分子数 $Z=2$，$a=0.459$nm，$c=0.296$nm(图 3.9)。$Ti^{4+}$ 离子位于四方原始格子的结点位置，体中心 $Ti^{4+}$ 离子不属于这个四方原始格子，而自成另一套四方原始格子，因为这两个 $Ti^{4+}$ 离子的周围环境是不相同的，所以，不能成为一个四方体心格子(图 3.9(b))。$O^{2-}$ 离子在晶胞中处于一些特定位置上。金红石 $TiO_2$ 的 $r_+/r_-=0.48$，$Ti^{4+}$ 配位数为 6，$Ti^{4+}$ 在 $O^{2-}$ 的八面体中心位置；根据静电价规则，$Ti^{4+}$ 的静电键强度 $s=4/6=2/3$，$O^{2-}$ 是 2 价，$O^{2-}$ 配位数为 3，即每个 $O^{2-}$ 与 3 个 $Ti^{4+}$ 形成静电键。如果以 Ti－O 八面体的排列看，金红石结构由 Ti－O 八面体以共棱的方式排列成链状，晶胞中心的链和四角的 Ti－O 八面体链的排列方向相差 90°。链与链之间是 Ti－O 八面体以共顶相连。晶胞中质点的坐标为：$Ti^{4+}$：—0 0 0，$\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$；$O^{2-}$：—u u 0，(1－u)(1－u)0，$\left(\frac{1}{2}+u\right)\left(\frac{1}{2}-u\right)\frac{1}{2}$，$\left(\frac{1}{2}-u\right)\left(\frac{1}{2}+u\right)\frac{1}{2}$，其中 $u=0.31$。

$TiO_2$ 在光学性质上有很高的折射率(2.76)，电学性质上有高的介电系数。因此，$TiO_2$ 成为制备高折射率玻璃的原料，也是无线电陶瓷电容器瓷料中的主晶相。同类结构的晶体有 $GeO_2$、$SnO_2$、$PbO_2$、$\beta$-$MnO_2$、$MoO_2$、$NbO_2$、$WO_2$、$CoO_2$、$MnF_2$、$MgF_2$ 等。

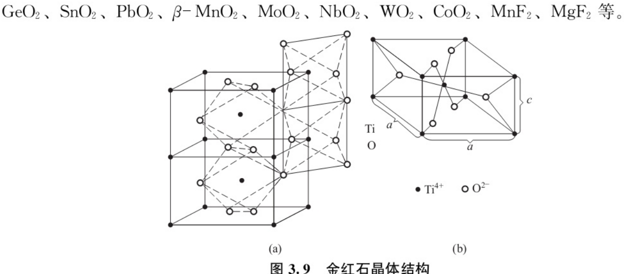
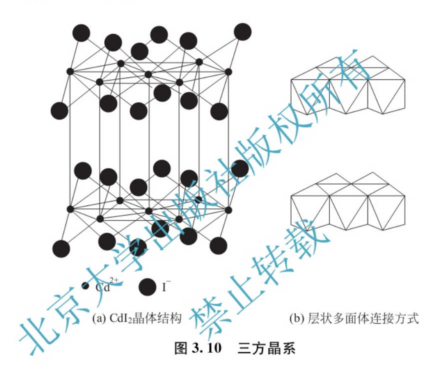



**图 3.9　金红石晶体结构**

3. $CdI_2$(碘化镉)型结构

$CdI_2$ 晶体结构属于三方晶系，$P3m$ 空间群，$a=0.424$nm，$c=0.684$nm，$Z=1$，是重要的层状结构之一，其结构如图 3.10 所示。晶胞中质点的坐标为：$Cd^{2+}$：0 0 0；$I^-$：$\frac{2}{3}\frac{1}{3}$

$u$，$\frac{1}{3}\frac{2}{3}\left(u-\frac{1}{2}\right)$，$00\frac{1}{3}$；其中 $u=0.75$。$CdI_2$ 晶体结构按单位晶胞看，$Cd^{2+}$ 占有六方原始格子的结点位置，$I^-$ 交叉分布于 3 个 $Cd^{2+}$ 的三角形中心的上、下方。$Cd^{2+}$ 的配位数是 6，上、下各有 3 个 $I^-$。$I^-$ 的配位数是 3，3 个 $Cd^{2+}$ 处于同一边。因此，$CdI_2$ 结构相当于两层 $I^-$ 中间加一层 $Cd^{2+}$。如果以这 3 层作为一个单位，那么三层与三层之间是由范德华力相连。这是一种较典型的层状结构，每层含有两片 $I^-$ 离子，一片 $Cd^{2+}$ 离子。层内［$CdI_6$］八面体之间共面连接(共用 3 个顶点)，如图 3.10(b)所示，由于正负离子强烈的极化作用，层内化学键带有明显的共价键成分，层间通过分子间力结合。由于层内结合牢固，层间结合很弱，因而晶体具有平行(0001)面的完全解理。属于 $CdI_2$ 型结构的晶体有 $Ca(OH)_2$、$Mg(OH)_2$、$CaI_2$、$MgI_2$ 等，其中 $(OH)^-$ 代替 $I^-$。




(a) $CdI_2$晶体结构　　(b) 层状多面体连接方式

**图 3.10　三方晶系**



离子极化不仅导致离子间的键型从离子键向共价键过渡，离子晶体向共价晶体过渡，使正负离子的配位数逐步降低，然后进一步向分子晶体过渡。如图 3.11 所示，$CaF_2$ 型晶体

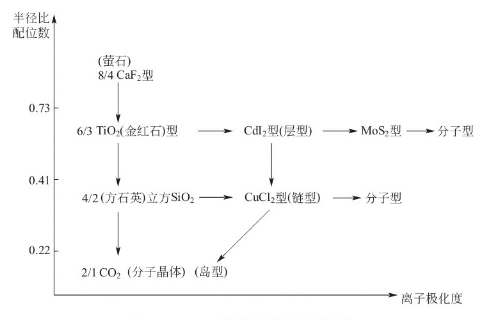



**图 3.11　$AB_2$ 型化合物晶体的型变**

是典型的离子晶体，晶体中正负离子配位数比为 8∶4，金红石晶体中 $Ti^{4+}$ 与 $O^{2-}$ 配位数比为 6∶3，随着离子极化程度提高，如方石英(立方 $SiO_2$)的构型为 Si，与金刚石结构中 C 原子一样，离子晶体已过渡到共价晶体。晶体中 Si 与 O 的配位数分别降到 4 和 2。若离子进一步极化，正负离子配位数下降至 2∶1，如 $CO_2$(干冰)晶体，已从共价晶体过渡到分子晶体。离子极化使晶体的结构形式从高对称的三维立方构型向层型结构、链型结构、岛型结构转变，这种结构形式的转变在结晶化学中称为型变。

### 3.2.3 $A_2(AA')B_3$ 型结构

$A_2B_3$ 型的金属氧化物大都是离子化合物，其结构可以按半径比分成刚玉型、立方 C 型、B 型与三方 A 型等四种。如表 3-3 所示，刚玉型和稀土 C 型结构中正离子配位数都是 6，但 C 型的 6 配位是将 8 配位中的 2 个 $O^{2-}$ 去掉而形成的，因此，正离子的位置比正常 6 配位要大些。A 型和 B 型结构中正离子虽然都是 7 配位，但 A 型结构中正离子的位置要大很多。

**表 3-3 $A_2B_3$ 型晶体的结构类型与 $r_+/r_-$ 的关系**

| 结构类型 | 配位数 | 实例(右边数据为 $r_+/r_-$ 的比值) | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 刚玉型 | 6 | $\alpha-Al_2O_3$ | 0.364 | $\alpha-Ga_2O_3$ | 0.443 | $\alpha-Fe_2O_3$ | 0.457 | $Ti_2O_3$ | 0.543 |
| C 型 | 6 | $Sc_2O_3$ | 0.579 | $Lu_2O_3$ | 0.607 | $Er_2O_3$ | 0.636 | $Dy_2O_3$ | 0.657 |
| B 型 | 7 | $Gd_2O_3$ | 0.693 | $Sm_2O_3$ | 0.714 | | | | |
| A 型 | 7 | $Pr_2O_3$ | 0.757 | $La_2O_3$ | 0.814 | | | | |



1. 刚玉型($\alpha-Al_2O_3$)结构

刚玉即 $\alpha-Al_2O_3$，天然 $\alpha-Al_2O_3$ 单晶体称为白宝石，其中呈红色的称为红宝石(ruby)，呈蓝色的称为蓝宝石(sapphire)。属三方晶系，$R\bar{3}c$ 空间群，$a=0.514$nm，$\alpha=55°17'$，晶胞分子数 $Z=6$，$Al^{3+}$ 配位数为 6，$O^{2-}$ 配位数为 4。$\alpha-Al_2O_3$ 晶体结构(图 3.12)可以看成 $O^{2-}$ 按六方紧密堆积排列，即 ABAB…二层重复型，而 $Al^{3+}$ 填充于 2/3 八面体空隙，使化学式成为 $Al_2O_3$。由于 $Al^{3+}$ 只填充于 2/3 八面体空隙，因此 $Al^{3+}$ 的分布必须有一定的规律，其原则就是在同一层和层与层之间，$Al^{3+}$ 离子之间的距离应保持最远，这是符合鲍林规则的。否则，如果 $Al^{3+}$ 离子位置的分布不当，出现过多 Al-O 八面体共面的情况，对结构的稳定性造成不利的影响。图 3.13 给出了 $Al^{3+}$ 离子分布的三种形式，$Al^{3+}$ 在八面体空隙中，只有按照 $Al_D$、$Al_E$、$Al_F$…这样的次序排列，才能满足 $Al^{3+}$ 离子之间的距离最远的条件。现在，按 $O^{2-}$ 离子紧密堆积和 $Al^{3+}$ 离子排列的次序来看，在六方晶胞中应该排几层才能重复。设按六方紧密堆积排列的 $O^{2-}$ 离子分别为 $O_A$(表示第一层)和 $O_B$(表示第二层)，则 $\alpha-Al_2O_3$ 中氧和铝的排列次序可写成：$O_AAl_DO_BAl_EO_AAl_FO_BAl_DO_AAl_EO_BAl_FO_AAl_D$，只有当排列第十三层时才出现重复。

刚玉极硬，莫氏硬度 9，不易破碎，熔点 2050℃，力学性能优良，这与结构中 Al—O 键的牢固性有关。$\alpha-Al_2O_3$ 是工程结构陶瓷、高温耐火材料以及高绝缘无线电陶瓷的主要晶相，可用作磨料磨具。刚玉砖和坩埚是熔制玻璃时所需要的耐火材料，对 PbO 和 $B_2O_3$ 含量高的玻璃具有良好的抗腐蚀性能。纯度在 99%以上的半透明氧化铝瓷，可以作高压钠灯和灯管及微波窗口。掺入不同的微量杂质可使 $Al_2O_3$ 着色，如掺铬的氧化铝单晶即红宝石，可作仪表、钟表轴承，也是一种优良的固体激光基质材料。

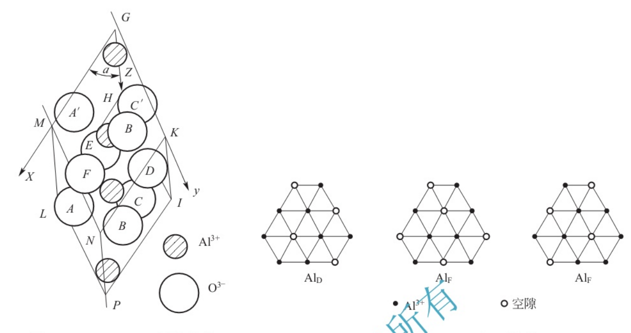



图 3.12　α-$Al_2O_3$ 晶体结构（菱面体晶胞）

图 3.13　α-$Al_2O_3$ 中 $Al^{3+}$ 的三种不同排列方式



属于刚玉型结构的有 α-$Fe_2O_3$、$Cr_2O_3$、α-$Ga_2O_3$、$Ti_2O_3$、$V_2O_3$ 等倍半氧化物。此外，$FeTiO_3$、$MgTiO_3$、$LiSbO_3$、$LiNbO_3$、$PbTiO_3$ 等也具有刚玉结构，只是将刚玉结构中的 2 个铝离子，分别用 1 个铁离子（或镁离子）和 1 个钛离子所取代（$FeTiO_3$）而得到，因含有两种正离子，对称性较刚玉结构为低，它们是一些重要的铁电、压电晶体。

2. 三方 A 型稀土结构

A 型稀土氧化物的典型代表为 $La_2O_3$，属于三方晶系，正离子配位数为 7，如图 3.14所示。该结构可认为是由 C 型结构的正离子尺寸增大，再经畸变而形成 7 配位的结构。

3. B 型稀土结构

B 型稀土化合物典型代表为 $Sm_2O_3$，正离子配位数为 7，但属于单斜晶系，是对称性较低的复杂结构。

4. C 型稀土化合物结构

C 型稀土化合物主要有 α-$Mn_2O_3$、$Sc_2O_3$、$Dy_2O_3$ 等。属立方晶系，可通过萤石结构衍生而来，即将 $CaF_2$ 中的 $Ca^{2+}$ 换成 $Mn^{3+}$，将 $F^-$ 的 3/4 换成 $O^{2-}$，剩余的 1/4 的 $F^-$ 的位置空着。空位的分布如图 3.15 所示。结构中正负离子的配位数分别为 6 和 4，其单位晶胞为 $CaF_2$ 的 2 倍。

### 3.2.4　$AB_3$ 和 $A_2B_5$ 型

$AB_3$ 型晶体中有代表性的是 $ReO_3$，属于立方晶系，正负离子配位数分别为 6 和 2，如图 3.16所示。结构中 [$ReO_6$] 八面体之间在三维方向上共顶连接形成晶体结构。该结构的特点是单位晶胞的中心存在很大的空隙。$WO_3$ 的结构可由 $ReO_3$ 的结构稍加变形而得到。

$A_2B_5$ 型化合物的结构一般都比较复杂，其中有代表性的是 $V_2O_5$，$Nb_2O_5$ 等。$Nb_2O_5$ 的结构可以由 $ReO_3$ 的结构演变而来。把 $ReO_3$ 结构中八面体的共顶连接方式换成共棱连接，即可形成 $Nb_2O_5$ 结构。

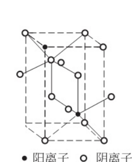



图3.14 A型稀土氧化物结构

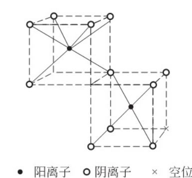



图3.15 C型稀土氧化物结构

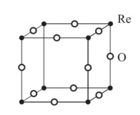



图3.16 $AB_3$型稀土氧化物结构

## 3.3 多元无机化合物晶体的结构



- 多元化合物
  - 结构可归于二元形式的多元化合物
    - NaCl和CsCl型衍生结构形式，如$CaCO_3$
    - $CaF_2$型衍生结构形式
    - ZnS和$FeS_2$型衍生结构形式
  - $ABO_3$型化合物
    - 含有三角形络合离子$BO_3^{3-}$、$CO_3^{2-}$、$NO_3^-$等化合物，如文石和方解石
    - 含有三角锥形络合离子$ClO_3^-$、$BrO_3^-$等化合物，如$KBrO_3$
    - 无所谓络合离子的化合物
      - $LiNbO_3$电光材料
      - $FeTiO_3$
      - $CaTiO_3$钙钛矿结构，包括了一大类铁电体和反铁电体
  - $ABO_4$型化合物
    - 含有电价较低的正四面体型络合离子$SO_4^{2-}$、$SeO_4^{2-}$、$ClO_4^-$、$MnO_4^-$、$CrO_4^-$、$BF_4^-$等的化合物，如$CaSO_4$
    - 含有电价较高的正四面体型络合离子$SiO_4^{4-}$、$PO_4^{3-}$、$AsO_4^{3-}$等的化合物，如$ZrSiO_4$
    - 含有扁四方四面体型络合离子$WO_4^{2-}$、$MoO_4^{2-}$、$ReO_4^-$、$IO_4^-$、$CrO_4^-$等化合物，如$PbMoO_4$（声光材料）
  - $AB_2O_4$或$A_2BO_4$型化合物
    - 不含有络离子的化合物，如尖晶石和反尖晶石（铁氧体材料）
    - 含有四面体型络离子$BO_4$的化合物$MgSiO_4$、$BeSiO_4$、$Na_2SO_4$、$K_2SO_4$

### 3.3.1 络合离子及其结构

在含有两种正离子的多元素化合物中，其结构基元的构成分为两类：其一是结构基元是单个原子或离子；其二是络阴离子。络阴离子是由数个原子或离子组成的带电的原子或离子团。其形状一般呈多面体，如图3.17所示。络阴离子作为一个整体可以从一个化合物中转移到另一化合物中，在溶液或熔体中也能整体存在，常见的如$CO_3^{2-}$、$NO_3^-$、$PO_3^{3-}$、$SO_3^{2-}$、$PO_4^{3-}$、$SO_4^{2-}$、$SiO_4^{4-}$等。在络合离子中，其中心原子与周围配位原子间的化学键都具有共价键成分。若中心原子与配位原子之间依靠纯粹的静电力结合，则不能算作络合离子。例

如，在 $CaTiO_3$ 中虽存在［$TiO_6$］八面体，但并没有独立的 $TiO_3^-$ 络离子存在。总之，只要这些络合离子与其他离子之间主要以离子键结合，就可以将其归入离子晶体来讨论。

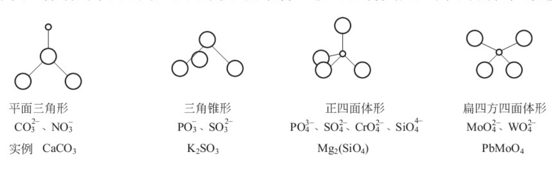



**图 3.17 常见络合离子团结构**

### 3.3.2 $ABO_3$ 型结构

在 $ABO_3$ 型化合物中，重点介绍钙钛矿($CaTiO_3$)型结构、钛铁矿($FeTiO_3$)型及方解石($CaCO_3$)型结构。$ABO_3$ 型结构中，如果 A 离子与氧离子尺寸相差较大，则形成钛铁矿型结构，如果 A 离子与氧离子尺寸大小相同或相近，则形成钙钛矿型结构，其中 A 离子与氧离子一起构成 FCC 结构。

1. 钙钛矿($CaTiO_3$，perovskite)型结构

钙钛矿型结构的通式为 $ABO_3$，其中 A 是一价或二价金属离子，B 是四价或五价金属离子。

钙钛矿有立方晶系和正交晶系两种变体，在 600℃发生多晶转变。高温时为立方晶系，简单立方格子，$Pm3m$ 空间群，$a=0.385$nm，$Z=1$；600℃以下为正交晶系，简单正交格子，PCmm 空间群，$a=0.537$nm，$b=0.764$nm，$c=0.544$nm，$Z=4$。图 3.18 是立方晶系 $CaTiO_3$ 的晶胞结构图，$O^{2-}$ 和 $Ca^{2+}$ 的半径相近，共同构成面心立方堆积，$Ca^{2+}$ 占据立方体的 8 个顶角位置，$O^{2-}$ 占据 6 个面心位置，$r_{Ca^{2+}}/r_{O^{2-}}=1.08$，$Ca^{2+}$ 的配位数为 12；$r_{Ti^{4+}}/r_{O^{2-}}=0.522$，$Ti^{4+}$ 配位数为 6，$Ti^{4+}$ 填充于 1/4 的八面体空隙。按鲍林规则分析，Ti—O 间的静电键强度为 $s=\frac{4}{6}=\frac{2}{3}$，Ca—O 间的静电键强度为 $s=\frac{4}{6}=\frac{2}{3}$，每个 $O^{2-}$ 被 2 个［$TiO_6$］八面体和 4 个［$CaO_{12}$］立方八面体所共用，$O^{2-}$ 的电价为 $\frac{2}{3}\times2+\frac{1}{6}\times4=2$，得到饱和，此结构是稳定的。



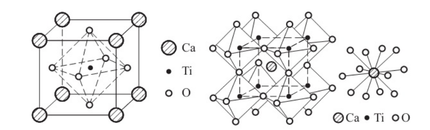



**图 3.18 $CaTiO_3$ 晶体结构及配位多面体的联接和 $Ca^{2+}$ 配位数为 12 的情况**

理想情况下(各离子都相互接触的时候)，这种结构中，三种离子的半径存在如下关系：

$$r_A + r_B = \sqrt{2}(r_B + r_O) \tag{3-3}$$

式中 $r_A$、$r_B$、$r_O$ 分别代表 A、B、O 离子的半径。实际上能够严格满足这种理想情况的非常少，A 离子可以比氧离子稍大或稍小，B 离子的大小也可在一定范围内波动，只要满足式(3－4)，晶体结构仍然是稳定的。

$$r_A + r_B = t\sqrt{2}(r_B + r_O) \tag{3-4}$$

式中，$t$ 为容差因子，其值在 0.77～1.10 之间；A 是大离子，半径在 0.10～0.14nm 范围内；B 是小离子，因为它们的半径必须与 $O^{2-}$ 的 6 配位相适应，半径在 0.045～0.075nm 范围内。A 与 B 离子的电价不仅限于 2 价和 4 价，任意一对阳离子半径适合于配位条件，且其原子价之和为 6，那么它们就可能取这种结构。因此钙钛矿型结构所包含的晶体十分丰富，表 3－4 列出了具有钙钛矿型结构的主要晶体。

**表 3－4　具有钙钛矿型结构的主要晶体**

| 氧化物(1+5) | 氧化物(2+4) | | | 氧化物(3+3) | 氧化物(1+2) |
|---|---|---|---|---|---|
| $NaNbO_3$ | $CaTiO_3$ | $SrZrO_3$ | $CaCeO_3$ | $YAlO_3$ | $KNgF_3$ |
| $KNbO_3$ | $SrTiO_3$ | $BaZrO_3$ | $BaCeO_3$ | $LaAlO_3$ | $KNiF_3$ |
| $NaWO_3$ | $BaTiO_3$ | $PbZrO_3$ | $PbCeO_3$ | $LaCrO_3$ | $KZnF_3$ |
| | $PbTiO_3$ | $CaSnO_3$ | $BaPrO_3$ | $LaMnO_3$ | |
| | $CaZrO_3$ | $BaSnO_3$ | $BaHfO_3$ | $LaFeO_3$ | |

多数钙钛矿型的晶体都有一定程度的畸变，大多存在着晶型转变，其高温型属立方对称，但是真正理想的立方晶系钙钛矿的结构是不太多的，而结构上稍有点变形。降温过程中经过某些特定温度后将产生结构的畸变，使立方晶格的对称性下降。如果在一个轴向发生畸变($c$ 轴伸长或缩短)，就由立方晶系变为四方晶系；如果在两个轴向发生畸变，就变为正交晶系；若沿体对角线 [111] 方向发生畸变，就成为三方晶系菱面体格子(图 3.19)。这三种畸变，在不同组成的钙钛矿结构中都可能存在，对称性的改变，使一些钙钛矿结构的晶体产生自发偶极矩，成为铁电和反铁电：

三方 $\xrightarrow[\text{相变温度}]{-80℃}$ 正交 $\xrightarrow[\text{相变温度}]{5℃}$ 四方 $\xrightarrow[\text{居里温度}]{120℃}$ 立方 $\xrightarrow[\text{相变温度}]{1460℃}$ 六方 $\xrightarrow{1612℃}$ 熔体

| 三方 | 正交 | 四方 | 立方 | 六方 |
|---|---|---|---|---|
| 铁电体 | 铁电体 | 铁电体 | 顺电体 | 顺电体 |

钙钛矿结构是一系列铁电晶体的代表，在电子陶瓷中占有重要的地位。如 $BaTiO_3$ 具有高介电性，$PbTiO_3$ 具有优良的压电性，YBaCuO 体系为超导材料。

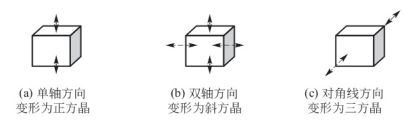



**图 3.19　立方点阵三种变形示意图**

2. 方解石($CaCO_3$)型结构

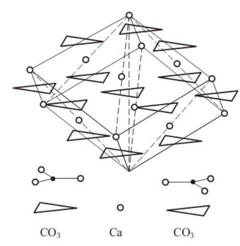


图 3.20 方解石结构

碳酸钙($CaCO_3$)通常存在两种晶型：方解石和文石，这里着重介绍方解石结构。方解石属三方晶系，$R\bar{3}c$ 空间群。晶格常数 $a=0.641\mathrm{nm}$，$\alpha=101°55'$，一个晶胞中有 4 个“分子”，其结构相当于将 NaCl 晶体结构沿三次轴方向压偏了，使边间角由 90°变为 101°55′而形成的。NaCl 晶体压偏了以后，$Na^+$ 的位置由 $Ca^{2+}$ 所占据，$Cl^-$ 的位置被 $[CO_3]^{2-}$ 络合离子所占据，如图 3.20所示。络合离子 $[CO_3]^{2-}$ 的结构，其中 3 个 $O^{2-}$ 作等边三角形排列，$C^{4+}$ 在三角形之中心位置。C—O 间是共价键结合，而 $Ca^{2+}$ 和 $[CO_3]^{2-}$ 是离子键结合。$[CO_3]^{2-}$ 在结构中的排布均垂直于三次轴。

$CaCO_3$(方解石)中双折射现象与微观结构的关系是很典型的。当光振动方向和 $[CO_3]^{2-}$ 平面平行时，则三个成平面排列的氧原子的极化强度大于分离的氧离子的极化强度，使与 $[CO_3]^{2-}$ 平面平行振动的光速变慢，折射率增大。$[CO_3]^{2-}$ 平面垂直于光轴($c$ 轴)，而凡是垂直光轴振动的光是常光，所以常光在方解石中折射率大，造成负光性。当光的振动方向和 $[CO_3]^{2-}$ 平面垂直时，由于各氧原子产生的极化电场之间互相削弱，使整个络合负离子产生的极化强度小于分离的氧原子，所以非常光传播速度快，折射率小。

方解石是水泥原料石灰石中的主要晶相，广泛应用于化工、冶金和建筑等行业。若将方解石结构中的 $Ca^{2+}$ 用 $Mg^{2+}$ 所代替，就成为菱镁矿($MgCO_3$)结构。方解石中 $Ca^{2+}$ 的位置，一半为 $Mg^{2+}$ 占据，一半为 $Ca^{2+}$ 所占据，并沿体对角线方向交替排列，就成为白云石($CaCO_3\cdot MgCO_3$)结构。菱镁矿、白云石是制取碱性耐火材料的重要原料。



3. 钛铁矿($FeTiO_3$)结构

钛铁矿是以 $FeTiO_3$ 为主要成分的天然矿物，结构属于三方晶系，其结构可以通过刚玉结构衍生而来。将刚玉结构中的两个三价阳离子用二价和四价或一价和五价的两种阳离子置换便形成钛铁矿结构。

在刚玉结构中，氧离子的排列为 HCP 结构，其中八面体空隙的 2/3 被铝离子占据，将这些铝离子用两种阳离子置换有两种方式。第一种置换方式是：置换后 Fe 层和 Ti 层交替排列构成钛铁矿结构，属于这种结构的化合物有 $MgTiO_3$、$MnTiO_3$、$FeTiO_3$、$CoTiO_3$、$LiTaO_3$ 等。第二种置换方式是：置换后在同一层内一价和五价离子共存，形成 $LiNbO_3$ 或 $LiSbO_3$ 结构。这类材料中比较重要的是铌酸锂($LiNbO_3$)和钽酸锂($LiTaO_3$)，两种电光、声光晶体材料。铌酸锂晶体是一种多功能晶体，具有优良的压电效应、电光效应、声光效应、非线性效应及光折变效应。所谓电光效应是指某些介质的折射率在外加电场的作用下而发生变化的一种现象。铌酸锂广泛应用于光通信、信息处理、集成光路、图像存储、谐波发生、倍频器件、参量振荡等方面。

$ABO_3$ 型化合物究竟以钙钛矿、钛铁矿型还是方解石或文石型出现与容差因子 $t$ 有很大关系，一般规律为：

$t>1.1$　　以方解石或文石型存在；

$0.77<t<1.1$　　以钙钛矿型存在；

$t \leqslant 0.77$ 以钛铁矿型存在。

### 3.3.3 $ABO_4$ 型结构

白钨矿是以 $PbWO_4$ 为主要成分的天然矿物，组成为 $ABO_4$。$PbMoO_4$ 结构属于白钨矿型结构，其结构属于四方晶系，如图 3.21 所示。晶胞参数为 $a=0.5432nm$，$c=1.2107nm$，晶胞分子数为 $Z=4$。

$PbMoO_4$ 是一种重要的声光材料。当光通过受到超声波扰动的介质时就发生衍射现象，称为声光效应。如图 3.22 所示，在声光晶体的一端贴上压电换能器(一般用 $LiNbO_3$ 晶体)，输入高频电信号后压电晶体产生高频振荡，其频率通常在超声波范围，这是一种弹性波，传入声光晶体后晶体将发生压缩或伸长。当激光束通过压缩-伸长应变层时就能使光产生折射或衍射。折射率随位置的周期性变化就可起到衍射光栅的作用，光栅常数就等于输入的超声波的波长。显然，输入的超声波波长发生变化，光衍射角也随之变化。这样，通过控制高频电路的输入频率，就可控制激光偏转角。声光激光打印机就是利用这一原理设计而成的。

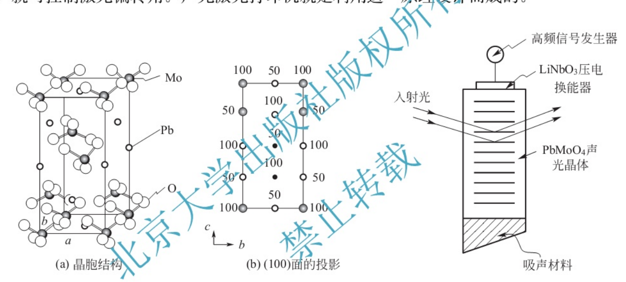




图 3.21 $PbMoO_4$ 结构

图 3.22 声光效应示意图

### 3.3.4 $AB_2O_4$ 型结构

在 $AB_2O_4$ 型化合物中最重要的结构形式是尖晶石型，其通式中，A 代表 2 价的金属离子，如 $Mg^{2+}$，$Mn^{2+}$，$Fe^{2+}$，$Co^{2+}$，$Zn^{2+}$，$Cd^{2+}$，$Ni^{2+}$ 等，B 代表 3 价金属离子，如 $Al^{3+}$，$Cr^{3+}$，$Ga^{3+}$，$Fe^{3+}$，$Co^{3+}$ 等。下面以尖晶石 $MgAl_2O_4$ 为例说明。

$MgAl_2O_4$ 晶体属立方晶系 $Fd3m$ 空间群，$a=0.808nm$，$Z=8$。$MgAl_2O_4$ 晶体的基本结构基元为 A、B 块(图 3.23(a))，单位晶胞由四个 A、B 块拼合而成(图 3.23(b))。晶胞中 $O^{2-}$ 按立方紧密堆积，$Mg^{2+}$ 填充在 1/8 四面体空隙中，$Al^{3+}$ 填充在 1/2 八面体空隙中。尖晶石晶胞中有八个“分子”，即 $Mg_8Al_{16}O_{32}$，有 64 个四面体空隙，$Mg^{2+}$ 只占有了 8 个，有 32 个八面体空隙，$Al^{3+}$ 只占有了 16 个。按照正、负离子半径比与配位数的关系，$Al^{3+}$ 与 $Mg^{2+}$ 的配位数都为 6，都填入八面体空隙。但据鲍林第三规则，高电价离子填充于低配位的四面体空隙，排斥力要比填充八面体空隙中要大，稳定性要差，$Mg^{2+}$ 离子配位数降低为 4，形成 $[MgO_4]$ 配位多面体。按电价规则，$s_{Al-O}=\frac{1}{2}$，$s_{Mg-O=}\frac{1}{2}$，这样每个 $O^{2-}$ 离子的电价要由四个正离子提供，其中三个为 $Al^{3+}$，一个为 $Mg^{2+}$，即三个 $[AlO_6]$ 八面体与一个

$[MgO_4]$ 四面体共顶连接。这个结构可以看成是 $[AlO_6]$ 八面体以共棱连接成一条条“八面体链”，然后各“八面体链”纵横搭接，链间通过 $[MgO_4]$ 四面体连接，而 $[MgO_4]$ 之间并不直接连接。这样的结构电价饱和，结构稳定，且结构中的 Al—O 键，Mg—O 键均为较强的离子键，结合牢固，硬度大，熔点高(2135℃)，化学稳定性好，且热膨胀系数小 $(7.6\times10^{-6})$，具有良好的热稳定性。

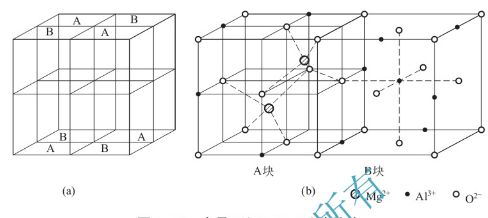



**图 3.23　尖晶石($MgAl_2O_4$)的结构**

上述二价阳离子 A 填充四面体空隙，三价阳离子 B 填充于八面体空隙的称为正尖晶石。如果有一半的三价阳离子 B 与二价阳离子 A 互换位置，即有一半三价阳离子 B 占据四面体空隙位置，二价阳离子 A 和另一半三价阳离子 B 占据八面体空隙位置，可写作 $B(AB)O_4$，这种结构称为反尖晶石结构。究竟哪些尖晶石是正型，哪些是反型，这主要从晶体场理论来解释，即决定于 A、B 离子的八面体择位能的大小。若 A 离子的八面体择位能小于 B 离子的八面体择位能，则生成正尖晶石，反之为反尖晶石。在实际晶体中，有的是介于正反尖晶石之间，即既有正尖晶石，又有反尖晶石，此尖晶石称为混合尖晶石，结构式可表示为 $(A_{1-x}B_x)[A_xB_{2-x}]O_4$，其中 $(0<x<1)$。例如，$MgAl_2O_4$、$CoAl_2O_4$、$MgFe_2O_4$ 为正尖晶石结构；$NiFe_2O_4$、$NiCo_2O_4$、$CoFe_2O_4$ 等为反尖晶石结构；$CuAl_2O_4$、$MgFe_2O_4$ 为混合型尖晶石结构。

在尖晶石型结构中，也可以有 A 离子为 4 价，B 离子为 2 价，主要应满足两种正离子的总价数为 8。尖晶石型结构包含了一百多种晶体，表 3－5 列出了一些主要晶体。镁铝尖晶石是一种陶瓷材料的晶相，在一些耐火材料中也常存在这种晶相。反尖晶石则是一类氧化物铁氧体磁性材料，磁铁矿 $Fe_3O_4(Fe^{2+}Fe_2^{3+}O_4)$ 就具有反尖晶石结构。

**表 3－5　尖晶石型结构的主要晶体**

| 氟、氰化合物 | 氧化物 | | | | 硫化物 |
|---|---|---|---|---|---|
| $BeLi_2F_4$ | $TiMg_2O_4$ | $ZnCr_2O_4$ | $CoCo_2O_4$ | $MgAl_2O_4$ | $MnCr_2S_4$ |
| $MoNa_2F_4$ | $VMg_2O_4$ | $CdCr_2O_4$ | $CuCo_2O_4$ | $MnAl_2O_4$ | $CoCr_2S_4$ |
| $ZnK_2(CN)_4$ | $MgV_2O_4$ | $ZnMn_2O_4$ | $FeNi_2O_4$ | $FeAl_2O_4$ | $FeCr_2S_4$ |
| $CdK_2(CN)_4$ | $ZnV_2O_4$ | $MnMn_2O_4$ | $GeNi_2O_4$ | $MgGa_2O_4$ | $FeNi_2S_4$ |
| $MgK_2(CN)_4$ | $MgCr_2O_4$ | $MgFe_2O_4$ | $TiZn_2O_4$ | $CaGa_2O_4$ | |
| | $FeCr_2O_4$ | $FeFe_2O_4$ | $SnZn_2O_4$ | $MgIn_2O_4$ | |
| | $NiCr_2O_4$ | $CoFe_2O_4$ | | $FeIn_2O_4$ | |

【例3-3】 铁氧体

固体的磁性在宏观上是以物质的磁化率 $\chi$ 来描述的。对于具有立方结构的晶体或各向同性的磁性材料，在外磁场 $H$ 中，其磁化强度 $M$(即单位体积的感应磁矩)为：$M=\chi H$。按照磁化率 $\chi$ 的数值不同，可将物质分为以下5类：抗磁性、顺磁性、铁磁体、亚铁磁体和反铁磁体。磁性无机材料一般是含铁其他元素的复合氧化物，称为铁氧体(ferrite)。按材料结构分，尖晶石型是其中一种。尖晶石结构的晶体大多具有亚铁磁性，这类材料在温度低于居里温度时像铁磁体，但其磁化率没有铁磁体那么大，其自发磁化强度也没有铁磁体的大。在居里温度以上，其特性逐渐变得像顺磁体。由于磁性非金属材料具有强磁性、高电阻和低松弛损耗等优良特性，在高频器件中使用比磁性金属材料更为优越。

### 3.3.5 石榴石型结构

石榴石型矿物是一类通式为 $A_3B'_2B''_3O_{12}$ 的复杂氧化物，属于立方晶系，其中许多是重要的铁磁材料。石榴石的立方晶胞中含有8个 $A_3B'_2B''_3O_{12}$ 单元，此8个单元又分为4种单元类型，B″原子位于单元晶格格点和体心位置，B′原子和A原子组成的原子对位于各单元晶格的面心位置。在此结构中，96个O原子之间有三种金属离子的配位位置，B′为16个四面体配位，B″为24个八面体配位，而A为24个十二面体配位。



稀土石榴石的一般组成可以表示为 $M_3Fe_5O_{12}$ 或写成 $M_3^cFe_2^aFe_3^dO_{12}$ 或 $(3M_2O_3)^c(2Fe_2O_3)^a(3Fe_2O_3)^d$，M为稀土离子，c、a、d分别表示离子占据晶格位置的类型，每个c离子和8个氧离子配位形成十二面体(相当于六面体的每个面又折叠一次)，每个a离子占据八面体位置，每个d离子占据四面体位置。全部金属离子都是3价的，a离子排列成体心立方格子，c和d位于该立方体的面上，如图3.24所示。每个晶胞中有160个原子，含有8个 $M_3Fe_2Fe_3O_{12}$ 分子，晶胞分子数 $Z=8$。结构中的配位多面体都有不同程度的变形，氧点阵严重畸变。a和d离子的总磁矩是反平行排列的，c离子的磁矩与d离子的磁矩是反平行的。因此，式 $(3M_2O_3)^c(2Fe_2O_3)^a(3Fe_2O_3)^d$ 的排列为 $6M^c4Fe^a6Fe^d$，净磁矩(玻尔磁子/单位元)为 $m=6m_c-(6m_d-4m_a)=6m_c-10\mu_B$(假设每个铁离子为 $-5\mu_B$ 的磁矩)。

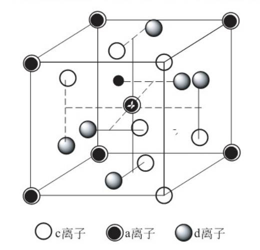



图3.24 $M_3^cFe_2^aFe_3^dO_{12}$ 石榴石结构单元(氧离子未画出，单位晶胞含有8个这样的单位，a离子为体心立方排列，c、d离子位于立方体的面上)

和尖晶石铁氧体相似，石榴石也是亚铁磁体。石榴石铁氧体的电阻率较高，在高频时其损耗小，共振线宽度很窄，共振损失小，用作微波元件特别有利。其中最著名的是钇铁石榴石YIG($Y_3Fe_2(FeO_4)_3$)、钇铝石榴石YAG($Y_3Al_2(AlO_4)_3$)以及钆镓石榴石($Y_3Ga_2(GaO_4)_3$)等，其中掺钕 $Nd^{3+}$ 的YAG是一种比较理想的固体激光材料，钇铁石榴石是重要的铁磁体，钆镓石榴石是一种磁泡衬底晶体，也是激光介质材料。

以上讨论的典型无机化合物晶体结构，根据阴离子的堆积方式，阳、阴离子的配位关系等见表3-6。

表 3-6 阴离子堆积方式与晶体结构类型

| 负离子排列 | 金属离子 M 和离子 O 的配位数 | 正离子位置 | 结构类型 | 实例 |
|---|---|---|---|---|
| 立方密堆 | 6∶6MO | 全部八面体间隙 | NaCl 型 | NaCl、KCl、LiF、KBr、CaO、MgO、SrO、BaO、CdO、VO、MnO、FeO、CoO、NiO |
| 立方密堆 | 4∶4MO | 1/2 四面体间隙 | 闪锌矿 | ZnS、SiC |
| 立方密堆 | 4∶8$M_2O$ | 全部四面体间隙 | 反萤石 | $Li_2O$、$Na_2O$、$K_2O$、$Rb_2O$ |
| 畸变的立方密堆 | 6∶3$MO_2$ | 1/2 八面体间隙 | 金红石 | $TiO_2$、$GeO_2$、$SnO_2$、$PbO_2$、$VO_2$、$NbO_2$、$TeO_2$、$MnO_2$、$RuO_2$、$OsO_2$、$IrO_2$ |
| 立方密堆 | 12∶6∶6 $ABO_3$ | 1/4 八面体间隙(B) | 钙钛矿 | $CaTiO_3$、$SrTiO_3$、$BaTiO_3$、$PbTiO_3$、$PbZrO_3$、$SrHfO_3$ |
| 立方密堆 | 4：6：4$AB_2O_4$ | 1/8 四面体间隙(B)<br>1/2 八面体间隙(B) | 尖晶石 | $MgAl_2O_4$、$FeAl_2O_4$、$ZnAl_2O_4$ |
| 立方密堆 | 4∶6∶4B(AB)$O_4$ | 1/8 四面体间隙(B)<br>1/2 八面体间隙(A、B) | 反尖晶石 | $FeMgFeO_4$、$MgTiMgO_4$、$Fe^{3+}[Fe^{2+}Fe^{3+}]O_4$ |
| 六方密堆 | 4∶4MO | 1/2 四面体间隙 | 纤锌矿 | ZnS、ZnO、SiC、BeO |
| 六方密堆 | 6∶6MO | 全部八面体间隙 | 砷化镍 | NiAs、FeS、FeSe、CoSe |
| 六方密堆 | 6∶4$M_2O_3$ | 2/3 八面体间隙 | 刚玉 | $Al_2O_3$、$Fe_2O_3$、$Cr_2O_3$、$Ti_2O_3$、$V_2O_3$、$Ga_2O_3$ |
| 六方密堆 | 6∶6∶4$ABO_3$ | 2/3 八面体间隙(A、B) | 钛铁矿 | $FeTiO_3$、$NiTiO_3$、$CoTiO_3$ |
| 六方密堆 | 6∶4∶4$A_2BO_4$ | 1/2 八面体间隙(A)<br>1/8 四面体间隙(B) | 橄榄石 | $Mg_2SiO_4$、$Fe_2SiO_4$ |
| 简单立方 | 8∶8MO | 全部立方体中心 | 氯化铯 | CsCl、CsBr、CsI |
| 简单立方 | 8∶4$MO_2$ | 1/2 立方体中心 | 萤石 | $ThO_2$、$CeO_2$、$PrO_2$、$ZrO_2$、$HfO_2$、$PuO_2$ |
| 相互连接的四面体 | 4∶2$MO_2$ | | 硅石型 | $SiO_2$、$GeO_2$ |



## 3.4 硅酸盐晶体结构

硅、铝、氧是地壳中分布最广的三种元素，在地壳中的质量百分含量分别为 26.0%、

7.45%和49.13%。这就决定了地壳中的优势矿物为硅酸盐和铝硅酸盐。硅在地壳中的存在形式主要是硅石和硅酸盐。在许多工业产品中，硅石、硅酸盐和铝硅酸盐及其制品占有非常重要的地位。

硅酸盐晶体化学组成复杂，在表征硅酸盐晶体的化学式时，通常有两种方法。

(1) 化学式法。把构成硅酸盐晶体的所有氧化物按一定的比例和顺序全部写出来，先按1价，2价，3价……氧化物的顺序写，最后写出 $SiO_2$ 和 $H_2O$。

(2) 结构式法。结构式法是把构成硅酸盐晶体的所有离子按照一定比例和顺序全部写出来，再把相关的络阴离子用中括号［ ］括起来即可。先是外加正离子，后写硅氧骨干(含铝)，再写外加负离子，(OH)和 $H_2O$。

氧化物表示法的优点在于一目了然地反映出晶体的化学组成，可以按此组成配料来进行晶体的实验室合成。而无机络盐表示法则可以比较直观地反映出晶体所属的结构类型，进而可对晶体结构及性质作出一定程度上的预测。两种表示方法之间可以相互转换。一些硅酸盐矿物晶体的化学式和结构式见表3-7。

**表3-7　一些硅酸盐矿物晶体的化学式和结构式**

| 矿物名称 | 化学式 | 结构式 | | |
|---|---|---|---|---|
| | | 外加正离子 | 硅氧骨干 | 外加负离子和 $H_2O$ |
| 镁橄榄石 | $2MgO \cdot SiO_2$ | $Mg_2$ | $[SiO_4]$ | |
| 绿柱石 | $3BeO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ | $Be_3Al_2$ | $[Si_6O_{18}]$ | |
| 顽火辉石 | $2MgO \cdot 2SiO_2$ | $Mg_2$ | $[Si_2O_6]$ | |
| 硅线石 | $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ | Al | $[AlSiO_5]$ | |
| 透闪石 | $2CaO \cdot 5MgO \cdot 8SiO_2 \cdot H_2O$ | $Ca_2Mg_5$ | $[Si_4O_{11}]_2$ | $(OH)_2$ |
| 高岭石 | $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ | $Al_2$ | $[Si_2O_5]$ | $(OH)_4$ |
| 多水高岭石 | $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 4H_2O$ | $Al_4$ | $[Si_4O_{10}]$ | $(OH)_8 \cdot 4H_2O$ |
| 钾长石 | $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ | K | $[AlSi_3O_8]$ | |
| 石英 | $SiO_2$ | | $[SiO_{4/2}]$ | |



从上表可以看出硅酸盐的结构主要由三部分组成，一部分是由硅和氧按不同比例组成的各种负离子团，称为硅氧骨干，另外两部分为硅氧骨干以外的正离子和负离子。硅氧骨干及其连接方式最能表达硅酸盐结构的特点。讨论硅酸盐结构往往以讨论硅氧结合情况作起点。那么，硅酸盐晶体结构中有哪些基本特点呢？大体可归纳为如下几点。

(1) 根据鲍林第一规则，硅酸盐中 $r_{Si^{4+}}/r_{O^{2-}}=0.039/0.132=0.295$，$Si^{4+}$ 配位数为4，每个 $Si^{4+}$ 存在于 $O^{2-}$ 构成的四面体之中，$Si^{4+}$ 与 $O^{2-}$ 形成［$SiO_4$］四面体。因此［$SiO_4$］四面体是构成硅酸盐晶体结构的最基本单元。硅氧之间的平衡距离为0.160nm。这个值比硅氧离子半径之和要小，说明硅氧之间的结合除离子键外，还有相当成分的共价键，实属混合键，一般视为离子键和共价键各占50%。硅酸盐结构中，硅离子之间不存在直接结合键，键的连接必须通过氧离子来实现，这与有机化合物不同。

(2) 按电价规则，$Z_+=4$，$s=1$，$i=2$，所以每个 $O^{2-}$ 最多只能为两个［$SiO_4$］四面体所共有。如果结构中只有一个 $Si^{4+}$ 提供给 $O^{2-}$ 电价(这是经常的)，那么 $O^{2-}$ 的另一个未饱和的电价将由其他正离子如 $Al^{3+}$，$Mg^{2+}$…提供，这就形成各种类型不同的硅酸盐。在除 $Si^{4+}$

以外的其他正离子，$Al^{3+}$的配位数可以是6或4，铝氧间可以形成［$AlO_6$］八面体，也可以形成［$AlO_4$］，这样［$SiO_4$］四面体中的$Si^{4+}$也可能为$Al^{3+}$所取代，其他正离子间也可能互相取代。

（3）按第三规则，可知［$SiO_4$］四面体可相互孤立地在结构中存在，或者是互相共顶连接，不能共棱和共面连接。且同一类型硅酸盐中，［$SiO_4$］四面体间的连接方式一般只有一种。

（4）Si—O—Si结合键通常不是一条直线，而是一条折线，其Si—O—Si键角并不完全一致，在桥氧上的这个键角一般都在145°左右。

硅酸盐晶体，由于其结构的复杂性，其分类是按［$SiO_4$］四面体在空间发展的维数来分。单个［$SiO_4$］四面体孤立存在属孤岛状。在一维空间发展可以形成链状，包括环状链。［$SiO_4$］四面体在二维空间发展成层状，在三维空间发展成架状。［$SiO_4$］四面体在空间发展过程中，由于共用$O^{2-}$的数目不同，可形成不同的硅氧骨干。每种不同结构类型的硅酸盐结构都对应不同的硅氧骨干和相应的硅氧比，其结构类型见表3-8。



**表3-8 硅酸盐晶体结构类型**

| 结构类型 | | 硅氧骨干 | ［$SiO_4$］共用$O^{2-}$数 | Si∶O | 实例 |
|---|---|---|---|---|---|
| 有限硅氧团 | 孤岛状 | $[SiO_4]^{4-}$ | 0 | 1∶4 | 镁橄榄石$Mg_2[SiO_4]$ |
| | 双四面体 | $[Si_2O_7]^{6-}$ | 1 | 1∶3.5 | 硅钙石$Ca_3[Si_2O_7]$ |
| | 三元环 | $[Si_3O_9]^{6-}$ | 2 | 1∶3 | 兰锥矿$BaTi[Si_3O_9]$ |
| | 四元环 | $[Si_4O_{12}]^{8-}$ | 2 | 1∶3 | 斧石$Ca_2Al_2(Fe, Mn)BO_3[Si_4O_{12}](OH)$ |
| | 六元环 | $[Si_6O_{18}]^{12-}$ | 2 | 1∶3 | 绿宝石$Be_3Al_2[Si_6O_{18}]$ |
| 单链 | | $[Si_2O_6]^{4-}$ | 2 | 1∶3 | 透辉石$CaMg[Si_2O_6]$ |
| 双键 | | $[Si_4O_{11}]^{6-}$ | 2，3 | 1∶2.75 | 透闪石$Ca_2Mg_5[Si_4O_{11}]_2(OH)_2$ |
| 层状 | | $[Si_4O_{10}]^{4-}$ | 3 | 1∶2.5 | 滑石$Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2$ |
| 架状 | | $[SiO_2]^0$ | 4 | 1∶2 | 石英$SiO_2$ |
| | | $[(Al_xSi_{4-x})O_8]^{x-}$ | | | 钠长石$Na[AlSi_3O_8]$ |

### 3.4.1 孤岛状结构

这类结构中［$SiO_4$］以孤岛状存在，［$SiO_4$］之间通过其他正离子的配位多面体来连接。即［$SiO_4$］四面体各顶点之间并不互相连接，每个$O^{2-}$离子一侧与1个$Si^{4+}$离子连接，另一侧与其他金属离子相配位来使其电价平衡。岛状硅酸盐晶体主要有镁橄榄石$Mg_2[SiO_4]$、锆石英$Zr[SiO_4]$、蓝晶石$Al_2O_3 \cdot SiO_2$、莫来石$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$以及水泥熟料中的$\gamma-C_2S$、$\beta-C_2S$和$C_3S$等。现以镁橄榄石为例加以讨论。

镁橄榄石化学式为$Mg_2SiO_4$，属斜方晶系，*Pbnm*空间群。$a=0.476nm$，$b=1.021nm$，$c=0.599nm$，晶胞分子数$Z=4$。在镁橄榄石结构中，负离子配位多面体为［$SiO_4$］四面体和［$MgO_6$］八面体，每个$O^{2-}$与1个$Si^{4+}$和3个$Mg^{2+}$相键连，即一个［$SiO_4$］四面体与三个［$MgO_6$］八面体共用一个顶点。这个结构在(100)面上的投影如图3.25所示，氧离子近似六方

紧密堆积排列，其高度为 25、75；硅离子填充于四面体空隙之中，填充率为 1/8；镁离子填充于八面体空隙中，填充率为 1/2；$Si^{4+}$、$Mg^{2+}$的高度为 0、50。

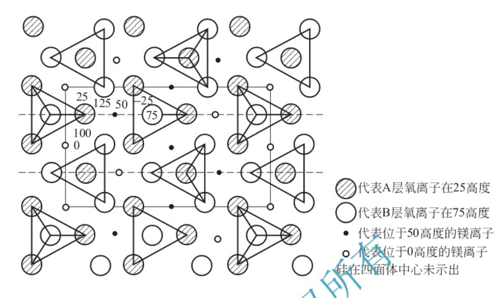



**图 3.25　镁橄榄石晶体结构**

镁橄榄石结构紧密，静电键很强，晶格能高，结构稳定，熔点高达 1890℃，是碱性耐火材料的重要矿物相。

镁橄榄石可以发生结构中的同晶取代，镁橄榄石中的 $Mg^{2+}$ 可以被 $Fe^{2+}$ 以任意比例取代，形成$(Mg, Fe)_2$ [$SiO_4$] 橄榄石。$Mg^{2+}$也可被 $Ca^{2+}$ 取代，则形成钙橄榄石$(Ca, Mg)_2$ [$SiO_4$]。如果 $Mg^{2+}$ 全部被 $Ca^{2+}$ 取代，则形成水泥熟料中的 $\gamma-Ca_2SiO_4$（$\gamma-C_2S$），其中 $Ca^{2+}$ 的配位数为 6，结构稳定，不易水化。$\beta-Ca_2SiO_4$（$\beta-C_2S$）的结构则不同，虽然化学组成和 $\gamma-Ca_2SiO_4$ 一样，但它属于单斜晶系，其中 $Ca^{2+}$ 有 8 和 6 两种配位。正是由于其不规则配位，使 $\beta-Ca_2SiO_4$ 活性增大，能与水起水化反应。

锆英石($ZrSiO_4$)也可作为岛状结构的又一实例。锆英石属四方晶系，$I4_1/amd$ 空间群。它的结构比较简单(图 3.26)，阳离子 $Zr^{4+}$ 和八个几乎是等距离的阳离子保持平衡，以致形成八配位 [$ZrO_8$] 团，硅氧四面体仍保持孤岛状存在于结构中。同时锆英石具有“反极化”效应的特征，因为锆离子和 [$SiO_4$] 团结合的很弱。接近锆的氧离子呈两个不规则的四面体的形式分布，而且互相渗透。

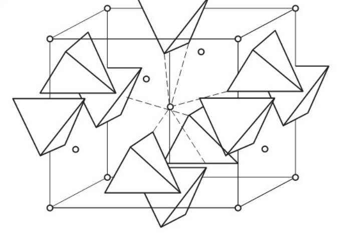


**图 3.26　锆英石结构(四面体代表[$SiO_4$]；圆圈代表锆离子)**



### 3.4.2　组群状结构

[$SiO_4$] 四面体以两个、三个、四个或六个，通过共用氧相连接形成 [$SiO_4$] 四面体群体，分别称为双四面体、三节环、四节环、六节环(如图 3.27)，这些群体在结构中单独存在，由其他金属离子连接起来，所以组群状结构也称为孤立的有限硅氧四面体群。在群体内，[$SiO_4$] 中 $O^{2-}$的作用分为两类：连接两个 $Si^{4+}$ 离子的氧称为桥氧，由于这种氧的电价

已经饱和，一般不再与其他正离子再配位，故称为桥氧或非活性氧；相对地只有一侧与 $Si^{4+}$ 离子相连接的氧称为非桥氧或活性氧。

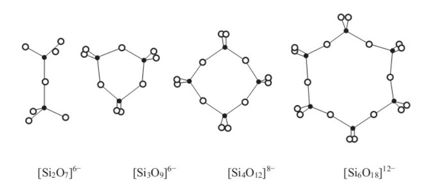



**图 3.27　硅氧四面体群的不同形状**

在这类结构中，常见的有硅钙石 $Ca_3$［$Si_2O_7$］，镁方柱石 $Ca_2Mg$［$Si_2O_7$］以及蓝锥矿 BaTi［$Si_3O_9$］，绿宝石 $Be_3Al_2$［$Si_6O_{18}$］等。

1. 绿宝石(绿柱石)

绿宝石的化学式是 $Be_3Al_2$［$Si_6O_{18}$］，其晶体结构属六方晶系，$P6/mcc$ 空间群，$a=0.921$nm，$c=0.917$nm，$Z=2$。绿宝石结构在(0001)面上的投影如图 3.28 所示。沿 $C$ 轴方向画出半个晶胞，要得到完整晶胞，可在 50 标高处作一反映面，经镜面反映后即可。从图中可以看出：50 高度的六节环中，6 个 $Si^{4+}$、6 个桥氧处在同一高度，为 50，与六节环中每一个 $Si^{4+}$ 键合的两个非桥氧的高度分别为 35、75；100 高度的六节环中，6 个 $Si^{4+}$、6 个桥氧的高度为 100，与每一个 $Si^{4+}$ 键合的两个非桥氧的高度分别为 85、115。50 与 100 高度的六节环错开 30°。75 高度的 5 个 $Be^{2+}$、2 个 $Al^{3+}$ 通过非桥氧把 50、100 高度各 4 个六节环连起来，$Be^{2+}$ 连接 2 个 85、2 个 65 高度的非桥氧，构成［$BeO_4$］；$Al^{3+}$ 连接 3 个 85、3 个 65 高度的非桥氧，构成［$AlO_6$］。上下叠置的六节环内形成了一个环形空腔，既可以成为离子迁移的通道，也可以使存在于腔内的离子受热后振幅增大又不发生明显的膨胀。具有这种结构的材料往往有显著地离子电导，较大的介质损耗，较小的膨胀系数。

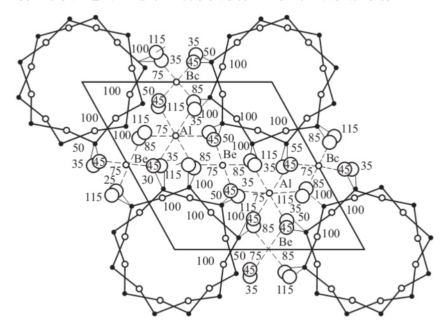


**图 3.28　绿宝石晶体结构**

2. 堇青石

堇青石 $Mg_2Al_3[AlSi_5O_{18}]$ 的结构与绿宝石相似相同的结构，只是在六节环中有一个 $[SiO_4]$ 四面体中的 $Si^{4+}$ 被 $Al^{3+}$ 取代，因而六节环的负电荷增加了1个，与此同时，环外的正离子由原绿宝石中的($3Be^{2+}+2Al^{3+}$)变为($3Al^{3+}+2Mg^{2+}$)的方式以保持电荷平衡。此时，正离子在环形空腔迁移阻力增大，故堇青石的介电性质较绿宝石有所改善。堇青石陶瓷膨胀系数小，受热不易开裂，常用作电工陶瓷，但又因其高频损耗大，不宜作无线电陶瓷。

3. 镁方柱石结构

镁方柱石的化学式是 $Ca_2Mg[Si_2O_7]$，属四方晶系，$P\bar{4}2_1m$ 空间群，$a=0.779nm$，$c=0.502nm$，$Z=2$。该结构为双四面体群结构，其结构及各种离子的标高如图3.29所示。图中所示黑的和有阴影线的圆球均表示 $Si^{4+}$，从周围的 $O^{2-}$ 的标高即可看出由两种 $[SiO_4]$ 四面体组成的双四面体群的取向。双四面体群之间通过 $Mg^{2+}$ 和 $Ca^{2+}$ 离子连接起来。由图3.29可看出 $Mg^{2+}$ 处于 $O^{2-}$ 形成的四面体之中，而 $Ca^{2+}$ 位于8个 $O^{2-}$ 形成的多面体之中。Ca—O键线的中断，表示与 $Ca^{2+}$ 配位的 $O^{2-}$ 的标高应该是图中所示数值加上或减去100同晶取代，用2个 $Al^{3+}$ 离子取代镁方柱石中的 $Mg^{2+}$ 和 $Si^{4+}$ 离子，就可形成铝方柱石 $Ca_2Al[AlSiO_7]$。这类矿物常出现在高炉矿渣中。

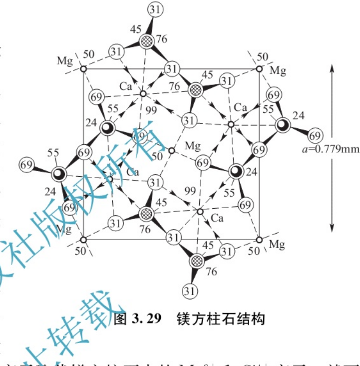


图3.29 镁方柱石结构



以上两类结构中硅氧结构单元内所含 $[SiO_4]$ 四面体的数目是有限的，在下面将要讨论的三类结构中，则是无限的。

### 3.4.3 链状结构

硅氧四面体通过共用的氧离子相连接，形成向一维方向无限延伸的链。依照硅氧四面体共用顶点数目的不同，分为单链和双链两类。如果每个 $[SiO_4]$ 四面体通过共用两个顶点向一维方向无限延伸，则形成单链，如图3.30(a)所示。单链结构以 $[Si_2O_6]^{4-}$ 为结构单元不断重复，单链结构单元的化学式可写为 $[Si_2O_6]_n^{4n-}$。在单链结构中，按照重复出现与第一个硅氧四面体的空间取向完全一致的周期不等，单链分为一节链、二节链、……、七节链7种类型，如图3.31所示。在硅酸盐中顽火辉石 $MgSiO_3$，透辉石 $CaMg(SiO_3)_2$ 是二节链结构；硅灰石 $CaSiO_3$ 属于三节链结构；蔷薇辉石 $Mg_4Ca[SiO_3]_5$ 属五节链结构；焦氧磁铁矿(Mn,

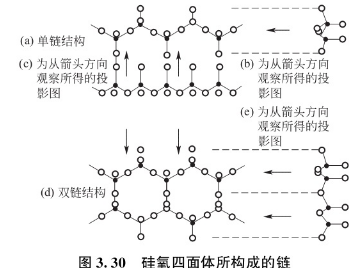


图3.30 硅氧四面体所构成的链

Fe，Ca，Mg)$_6$ [$SiO_3$]$_7$ 属七节链结构。

两条相同的单链通过尚未共用的氧组成带状，形成双链，如图 3.30(d)所示。双链以[$Si_4O_{11}$]$^{6-}$为结构单元向一维方向无限伸展，故双链的化学式为 [$Si_4O_{11}$]$_n^{6n-}$。在带状结构的[$SiO_4$] 四面体，一半有两个非活性氧，另一半则有三个非活性氧。硅线石 Al[$AlSiO_5$]，莫来石 Al[$Al_{1+x}Si_{1-x}O_{5-x}$] ($x$＝0.25～0.40)，透闪石 $Ca_2Mg_5$[$Si_4O_{11}$]$_2$(OH)$_2$ 和角闪石 (Mg，Fe)$_7$ [$Si_4O_{11}$] (OH)$_2$ 以及石棉类矿物都属重要的双链结构。

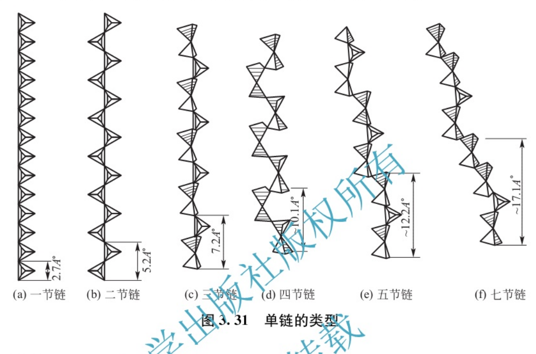



**图 3.31　单链的类型**



1. 单链结构

辉石类硅酸盐结构中含有 [$Si_2O_6$]$_n^{4n-}$ 单链，如透辉石、顽火辉石等。链间通过金属正离子连接，最常见的是 $Mg^{2+}$ 和 $Ca^{2+}$，但也有被其他离子取代的情况。如 $Mg^{2+}$ 被 $Fe^{2+}$ 取代，($Mg^{2+}$＋$Ca^{2+}$)被($Na^{+}$＋$Fe^{3+}$)、($Na^{+}$＋$Al^{3+}$)或($Li^{+}$＋$Al^{3+}$)等离子所取代。

1) 透辉石 CaMg[$Si_2O_6$] 结构(二节链)

透辉石属单斜晶系 $C2/c$ 空间群，$a$＝0.971nm，$b$＝0.889nm，$c$＝0.524nm，$\beta$＝105°37′，$Z$＝4。其结构如图 3.32 所示。从图 3.32 可以看出，各硅氧链平行于 $c$ 轴方向伸展，

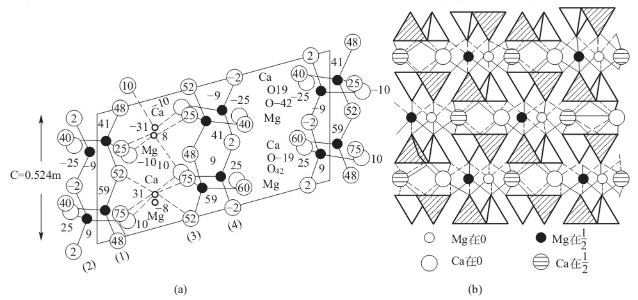



**图 3.32　透辉石晶体结构**

链中硅氧四面体的取向是一个向上、一个向下交替排列。图中两个重叠的硅氧链分别以粗黑线和细黑线表示。$Ca^{2+}$ 和 $Mg^{2+}$ 在投影图内有重叠的已稍行移开，并且仅表示出近晶胞底部的离子。平行单链之间依靠 $Ca^{2+}$、$Mg^{2+}$ 连接。$Ca^{2+}$ 的配位数为 8，其中 4 个活性氧，4 个非活性氧。$Mg^{2+}$ 的配位数为 6，6 个均为活性氧。根据 $Mg^{2+}$ 和 $Ca^{2+}$ 这种配位形式，$Ca^{2+}$、$Mg^{2+}$ 分配给 $O^{2-}$ 的静电键强度不等于氧的 −2 价，但总体电价仍然是平衡的，尽管不符合鲍林静电价规则，但这种晶体仍然是稳定的。从图 3.32(b)中可以明显看出，$Ca^{2+}$ 主要负责链中硅氧四面体底面间的连接，$Mg^{2+}$ 主要负责四面体顶点之间的连接。

辉石类晶体从离子堆积结合状态来看，比绿宝石类晶体要紧密。若透辉石结构中的 $Ca^{2+}$ 全部被 $Mg^{2+}$ 取代，则形成斜方晶系的顽火辉石 $Mg_2[Si_2O_6]$；以 $Li^+ + Al^{3+}$ 取代 $2Ca^{2+}$，则得到锂辉石 $LiAl[Si_2O_6]$，两者都有良好的电绝缘性能，是高频无线电陶瓷和微晶玻璃中的主要晶相。但当结构中存在着变价正离子时，则又可以呈现显著的电子电导。

2. 硅线石(三节链结构)

硅线石 $Al[AlSiO_5]$ 斜方晶系，*Pbmm* 空间群，$a=0.743$nm，$b=0.758$nm，$c=0.574$nm，$Z=4$。在结构中，$Al^{3+}$ 有两种配位多面体，半数 $Al^{3+}$ 与 $O^{2-}$ 形成 $[AlO_4]$ 四面体，另半数 $Al^{3+}$ 与 $O^{2-}$ 形成 $[AlO_6]$ 八面体。$[SiO_4]$ 四面体孤立存在，与四面体 $[AlO_4]$ 沿 $c$ 轴交替排列，一侧相连，共有两个角顶，组成铝硅酸盐 $[AlSiO_5]$ 双链。双链间由 $[AlO_6]$ 八面体连接，$[AlO_6]$ 八面体共棱连接，形成了平行 $c$ 轴的链。

图 3.33 示出了硅线石晶胞(001)面的投影，图中的数字是各离子在 $c$ 轴方向的相对高度。是以 $c$ 轴方向的晶胞高度为 100 划分的，这样就示出了 $Al^{3+}$，$Si^{4+}$，$O^{2-}$ 在晶胞内的相对位置。从投影图上看 $[AlO_6]$ 八面体链分别在中心和四个角上，共有五条。中心 $[AlO_6]$ 八面体链的四周有四条 $[SiO_4]$ 四面体和 $[AlO_4]$ 四面体交替排列的四面体链，并与 $[AlO_6]$ 八面体链相连接，构成了特殊的双链。必须指出，四条四面体链中，$[SiO_4]$ 四面体和 $[AlO_4]$ 四面体交替排列，顺序上两两相反。

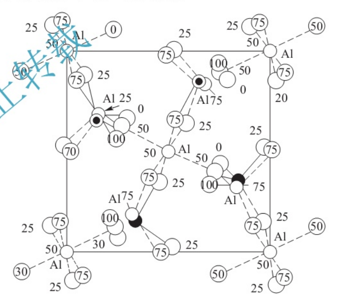



图 3.33 硅线石结构

硅线石中的 $Al^{3+}$ 构成两种配位多面体，造成 Al－O 间静电键强度的差异，使结构中氧离子所得到的静电键之和不同，出现了高出或低于阳离子电价的 1/4，微观上是如此，但就整体结构来讲，电价是平衡的，这种结构也是稳定的。

硅线石晶体呈针状，长柱状和纤维状晶形，平行于(010)面解理完全。比重 3.23～3.27，莫氏硬度 6.5～7.5。加热到 1545℃转变为莫来石和石英。硅线石是高铝质耐火材料的重要原料。与硅线石同称三石的蓝晶石，红柱石，它们的化学组成相同，都为 $Al_2SiO_5$，为同质多象变体。结构上都属链状结构，都形成 $[SiO_4]$ 四面体链和 $[AlO_6]$ 八面体链。所不同的是，半数的 $Al^{3+}$ 的配位不同，造成了三石在结构上的差异。在硅线石中，半数的 $Al^{3+}$ 成四配位，构成 $[AlO_4]$ 四面体；在蓝晶石中，这半数的 $Al^{3+}$ 仍作六配位，形成 $[AlO_6]$ 八面体，仍组成平行 $c$ 轴的链；在红柱石中，这半数的 $Al^{3+}$ 出现了五配位的罕见情

况，与［$SiO_4$］四面体一道，使［$AlO_6$］八面体的链彼此相连。此外，$O^{2-}$也有两种配位情况，一种是与一个$Si^{4+}$和两个$Al^{3+}$相连接，它参加了［$SiO_4$］四面体，另有一种$O^{2-}$至于三个$Al^{3+}$相连接，未参加了［$SiO_4$］四面体。总之，三石在结构上大致相同，结晶成柱状，甚至成纤维状，解理方向都平行$c$轴。

3）莫来石

莫来石的化学组成是在$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$和$2Al_2O_3 \cdot SiO_2$之间。结构可以近似地认为由硅线石变换来的。下面以组成$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$的莫来石为例加以说明。组成为$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$的莫来石可看作是由4个硅线石晶胞，即16个“分子”变换成6个莫来石“分子”。4个硅线石晶胞的质点数为$4\times4(Al_2SiO_5)=Al_{32}Si_{16}O_{80}$，其中每个硅线石晶胞有1个$Si^{4+}$被$Al^{3+}$代替，这样变换的结果则：$Al_{32}Si_{16}O_{80}-4Si^{4+}+4Al^{3+}=Al_{36}Si_{12}O_{80}$。而6个莫来石晶胞质点数为$6\times(3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2)=Al_{36}Si_{12}O_{78}$，这样使4个硅线石晶胞中的80个$O^{2-}$变为6个莫来石晶胞中的78个$O^{2-}$，就必须再除掉2个$O^{2-}$，变换后的莫来石结构如图3.34所示。

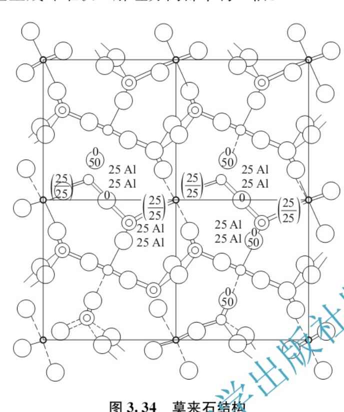


图3.34　莫来石结构



莫来石晶体成针状和长柱状，密度为3.03g/cm³，熔点为1850℃，热膨胀系数$\alpha$低，为$5.7\times10^{-6}$/℃，高温强度大，对温度急变有较好的抵抗能力，对碱性渣有较好的抵抗性，是高铝制品中较宝贵的矿物相。

2．双链结构

角闪石类硅酸盐可作为具有双链$[Si_4O_{11}]_n^{6n-}$结构的代表，透闪石$Ca_2Mg_5[Si_4O_{11}]_2(OH)_2$属单斜晶系$C2/m$空间群，其结构如图3.35所示。透闪石结构中配位关系和透辉石结构中很相似，链与链之间填入$Ca^{2+}$、$Mg^{2+}$，依靠Ca—O、Mg—O键力把双键联接起来。图中A、A′在透闪石结构中是空位，但在碱闪石类矿物中被配位团［$M'MeO_{12}$］中碱金属(M′)离子例如$Na^+$及其他离子所占据。

斜方角闪石(或称正交角闪石)$(Mg,Fe)_7[Si_4O_{11}]_2(OH)_2$，普通角闪石$Mg_7[Si_4O_{11}]_2(OH)_2$以及石棉类矿物等都具有双链结构。这类矿物呈细长纤维的根本原因是由于其结构呈链状所致。

3．结晶习性与解理性

具有链状结构的硅酸盐矿物中，由于链内的Si—O键要比链间的M—O键(M一般为6个或8个$O^{2-}$所包围的正离子)强很多，所以，这些矿物极易沿链间结合较弱处劈裂，成为柱状或纤维状解理的小块，即晶体具有柱状或纤维状解理特性。反之，结晶时则晶体具有柱状或纤维状结晶习性。如角闪石石棉因其具有双链结构单元，晶形常呈现细长纤维状。

由于链的构成以及链间结合方面的差异，导致透辉石和透闪石具有不同的解理角(解理

面间的夹角)。图 3.36 所示意的方法表示透辉石和透闪石单位晶胞(001)面上的投影。该图用以说明透辉石的解理面交角为 93℃，而在透闪石内侧为 56℃。辉石和角闪石解理上的不同，是由于在前者结构中是单链，后者则为双链。而且结构中的硅氧键比经由 $Ca^{2+}$ 或 $Mg^{2+}$ 与 $O^{2-}$ 之间连接各链的键更难于破裂，因此不在硅氧键内而是在金属阳离子与 $O^{2-}$ 之间发生破裂。图 3.36 中以直线所画的块格表示与 $c$ 轴平行的硅氧键。可以看出，在 $b$ 轴方向内角闪石的块格比辉石长。如图中虚线所示，解理是发生在斜交的状态，而并不切过硅氧键。因为斜方晶系的顽火辉石在(001)面上的投影和单斜晶系的透辉石相似，并且角闪石和透闪石亦有同样的关系。因此，解理面间的这样两种交角形式是微观结构在宏观性质上的反映，它常作为区分辉石类和角闪石类晶体的基本特征之一，因此可以通过测定解理角的大小来判断区分两类矿物。

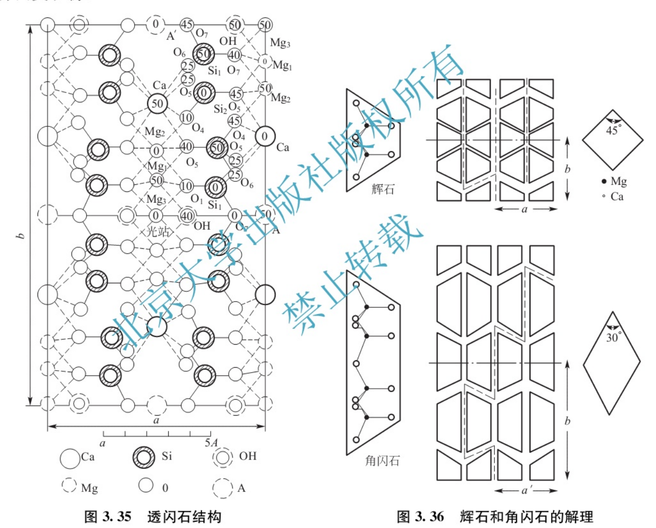




图 3.35 透闪石结构

图 3.36 辉石和角闪石的解理

### 3.4.4 层状结构

层状结构的基本单元是［$SiO_4$］四面体通过三个桥氧所构成的向二维方向无限伸展的六节环的硅氧层(图 3.37)。在六节环的层中，可取出一个矩形单元［$Si_4O_{10}$］$^{4-}$，于是硅氧层的化学式可写为［$Si_4O_{10}$］$_n^{4n-}$，结构参数 $a$=0.52nm，$b$=0.90nm，这正是大多数层型硅酸盐结构的一般晶格参数值。每个［$SiO_4$］四面体有一个价态未饱和的活性氧，它可以与其他正离子再发生配位关系。硅氧层可以分为两类，第一类是所有活性氧均指向同一个方向；而在第二类中，活性氧交替地指向相反方向。

硅氧层中的活性氧的电价由其他金属离子来平衡，一般为 6 配位的 $Mg^{2+}$、$Al^{3+}$、$Fe^{2+}$

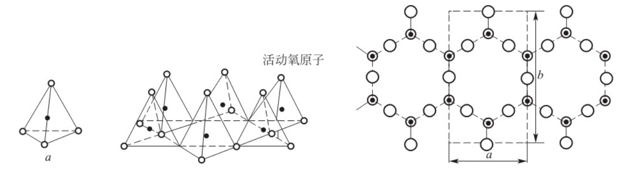



图 3.37 层状硅氧四面体

离子，同时，水分子以 $OH^-$ 形式存在于这些离子周围，构成［$Me(O, OH)_6$］八面体层，如铝氧八面体(或水铝石层)、镁氧八面体(或水镁石层)。硅氧四面体和铝氧或镁氧八面体层的连接方式有两种，一种是由一层硅氧层加上一层铝(镁)氧八面体层，称为 1∶1 层、两层型或单网层结构，如图 3.38(a)所示；另一种是由两个硅氧层中间夹一层铝(镁)氧八面体层，称为 2∶1 层、三层型或复网层结构，如图 3.38(b)所示。在复网层内，如果八面体空隙全部都被金属离子填满时称为三八面体型；如果只有 2/3 的八面体空隙被填充时称为二八面体型。

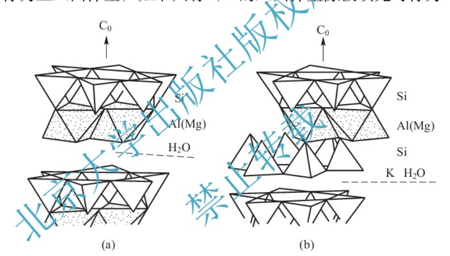





图 3.38 层状结构硅酸盐晶体硅氧四面体层和铝氧八面体的连接方式

不论是两层型还是三层型，层结构中电荷已经平衡，因此，复合层与复合层之间只能以微弱的分子键或 H 键来联系，可完全不存在其他任何离子(如滑石)，也可存在结构水(以 $OH^-$ 形式，如蒙脱石)，这种水分子称为层间水，层间结合水并不牢固，去除后不影响晶体结构。如果在［$SiO_4$］层中，部分 $Si^{4+}$ 被 $Al^{3+}$ 代替，或在［$AlO_6$］层中，部分 $Al^{3+}$ 被 $Mg^{2+}$、$Fe^{2+}$ 代替时，则结构单元中出现多余的负电价，这时，结构中就可以进入一些电价低而离子半径大的水化阳离子(如 $K^+$、$Na^+$ 等)来平衡多余的负电荷。如果结构中取代主要发生在［$AlO_6$］层中，进入层间的阳离子与层的结合并不很牢固，在一定条件下可以被其他阳离子交换，可交换量的大小称为阳离子交换容量。

具有层状结构的硅酸盐矿物种类繁多，这里以双层和三层结构分别介绍。

1. 双层结构——高岭石类

自然界的黏土是以高岭石为主要成分的矿物，由长石、云母等风化而成。高岭石的理想化学成分为 $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$(即 $Al_4$［$Si_4O_{10}$］$(OH)_8$)，按重量计算 $SiO_2$ 46.33%、$Al_2O_3$ 39.48%、$H_2O$ 13.98%。

高岭是江西景德镇附近的一个村名，产高岭土，并因此而命名。自然界的高岭土可分为原生和次生两类。原生的含夹杂物多，如石英、褐铁矿等。如经大自然冲洗、搬运、沉积形成次生的高岭土，几乎只含高岭土，没有什么夹杂物混杂。例如苏州土(又称东阳土)，组成接近高岭石的理想成分，是应用于无线电、陶瓷工业中的优质原材料。

高岭石属三斜晶系，C1 空间群，晶胞参数 $a=0.514\text{nm}$，$b=0.893\text{nm}$，$c=0.737\text{nm}$，$\alpha=91°36'$，$\beta=104°48'$，$\gamma=89°54'$，晶胞分子数 $Z=1$。其结构如图 3.39 所示。高岭石的基本结构单元是由 $[SiO_4]$ 四面体层和水铝石层 $[AlO_2(OH)_4]$ 八面体复合组成的单网层，单网层平行叠放便形成高岭石结构。$Al^{3+}$配位数为 6，其中 2 个是 $O^{2-}$，4 个是 $OH^-$，形成 $[AlO_2(OH)_4]$ 八面体，正是这两个 $O^{2-}$ 把水铝石层和硅氧层连接起来。水铝石层中，$Al^{3+}$占据八面体空隙的 2/3。其化学结构式可表示如下：

$$\begin{array}{l}\text{八面体层}\begin{cases}(OH)_3\\ Al_2\\ O_2,\ OH\end{cases} = Al_2O_3\cdot 2SiO_2\cdot 2H_2O \text{ 或 } Al_2[(OH)_4/Si_2O_5]\\ \text{四面体层}\begin{cases}Si_2\\ O_3\end{cases}\end{array}$$



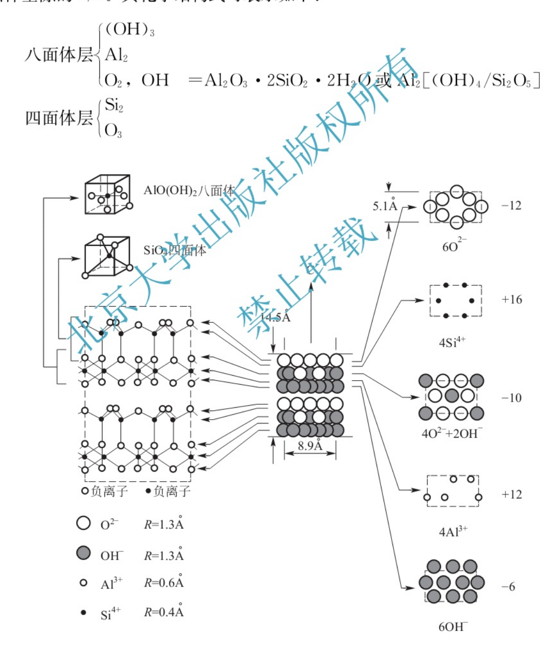



**图 3.39 高岭石的结构简图及各层解剖图**

高岭石的复合层中一侧为氧原子，另一侧为(OH)原子团，因而层与层间以氢键结合的。这种结合力比微晶高岭土中的范氏力要强一些，故层与层间相对地不易分散。水分子不易进入单网层之间，晶体不会因为水含量增加而膨胀，也无滑腻感。高岭石结构不易发生同

晶取代，阳离子交换容量较低，且质地较纯，熔点较高。由于复合层与复合层之间是氢键结合，故其相互间的排列关系不一定上下层完全相对应，即在 $a$ 轴与 $b$ 轴方向上可以偏移一定距离，甚至旋转一定角度而仍能维持氢键结合。在自然界中常见的是三种矿石，即高岭石、地开石和珍珠陶土，尤其以高岭石为多。它们的分子式完全是一样的，但点阵常数有区别，原因在此。从高岭石的晶体结构很容易解释为什么高岭土在自然界常以小薄片状出现，薄片直径为 0.2～1$\mu$m，厚度只有几百 Å。

高岭石中 [$SiO_4$] 四面体的 $Si^{4+}$ 及 [$AlO_2(OH)_4$] 八面体中的 $Al^{3+}$ 可以分别为三价 $Al^{3+}$ 及二价 $Mg^{2+}$ 所取代，造成电价不平衡，使高岭土带负电，因而表面吸附正离子，黏土结构的这个特点和黏土水系的性质有很大关系。

高岭石结构略经变化就可得到多水高岭石及叶蛇纹石。多水高岭石(叙永石、埃洛石)的化学式为 $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot nH_2O$，含水有一定限度，$n$ 在 4～6 之间。它结构上的特点是有层间水夹在高岭石的各复合层之间，其余完全和高岭石一样，简图可参看图 3.40。层间水使 $c$ 轴方向伸长，层间水的结合力是很弱的，容易排除。由于层间水抵消了很大一部分氢键的结合力，故各层间有一定的自由活动性。

叶蛇纹石相当于在高岭石的八面体中用 $Mg^{2+}$ 替代了 $Al^{3+}$，为使化合价平衡就要用三个 $Mg^{2+}$ 来替代两个 $Al^{3+}$。这样八面体空隙就被完全填满了，成为三八面体，其结构简图如图 3.41所示。化学结构式如下：

$$\text{八面体层}\left\{\begin{array}{l}(OH)_3\\ Mg_3\\ O_2,\ OH\end{array}\right. = 3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O \text{ 或 } Mg[(OH)_4/Si_2O_5]$$
$$\text{四面体层}\left\{\begin{array}{l}Si_2\\ O_3\end{array}\right.$$



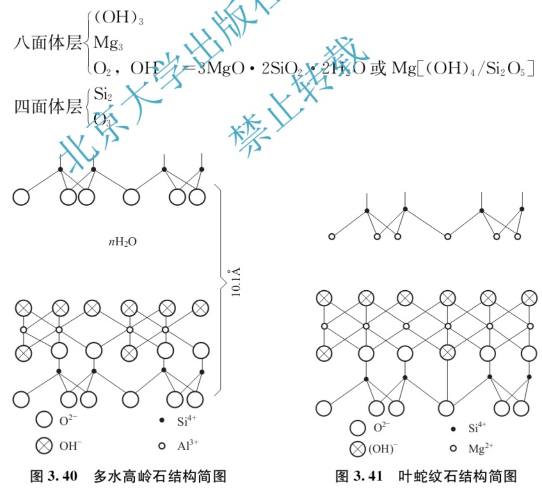



**图 3.40　多水高岭石结构简图**　　**图 3.41　叶蛇纹石结构简图**

2. 三层结构(2∶1 层状硅酸盐)

1) 叶蜡石

叶蜡石由两层 [$SiO_4$] 四面体和一层 [$AlO_4(OH)_2$] 八面体组成，其结构简图如

图 3.42 所示。它的化学结构式可表达为：

$$\begin{array}{l}\text{四面体层}\begin{cases}O_3\\ Si_2\\ O_2,\ OH\end{cases}\qquad = Al_2O_3\cdot 4SiO_2\cdot H_2O\ \text{或}\ Al_2[(OH)_2/Si_4O_{10}]\\ \text{八面体层}\begin{cases}Al_2\\ O_2,\ OH\end{cases}\\ \text{四面体层}\begin{cases}Si_2\\ O_3\end{cases}\end{array}$$

它与高岭石的区别在于：①由两层变为三层；②铝离子的八面体由原来的［$AlO_2(OH)_4$］变为［$AlO_4(OH)_2$］；③复合层的两端，有原来高岭石的一端为氧原子，另一端为氢氧原子团，变为两端均为氧原子。晶体结构的这个特点反映在点阵常数上，高岭石与叶蜡石的 $a$、$b$ 非常接近，至于 $c$ 值，当然叶蜡石的要较大。在叶蜡石复合层之间的结合力是范氏力。

2）蒙脱石

蒙脱石是膨润土的主要成分，属单斜晶系，$C2/ma$ 空间群，化学式为 $Al_2O_3\cdot 4SiO_2\cdot H_2O+nH_2O$，晶胞参数 $a=0.515$nm，$b=0.894$nm，与叶蜡石几乎一样，但 $c$ 的数值随含水量而变化，当结构单位层无水时，$c\approx 0.960$nm，$\beta=90°$，晶胞分子数 $Z=2$。它由叶蜡石与层间水组成，如图 3.43 所示。蒙脱石具有复网层结构，由两层硅氧四面体层和夹在中间的水铝石层所组成，复网层沿 $c$ 轴方向无限重复，复网层间以范氏力相连，层间联系较弱。水铝石层为二八面体型结构。实际上，由于结构中 $Al^{3+}$ 可被 $Mg^{2+}$ 取代，使复网层并不呈电中性，带有少量负电荷，一般为 $-0.33e$。因而复网层之间相互排斥，让水分子渗入，使层间膨胀，结果 $c$ 轴随含水量而变化，波动在 0.96～2.14nm，因此，蒙脱石又称为膨润土，加水膨胀，加热脱水收缩较大，故蒙脱石有膨胀性和可压缩性。负电荷依靠吸附阳离子而使电价达到平衡，这些阳离子又可以被其他阳离子所交换，同时这些阳离子都会被水化。



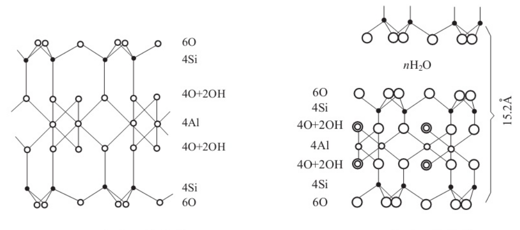



**图 3.42 叶腊石结构简图**　　**图 3.43 蒙脱石结构简图**

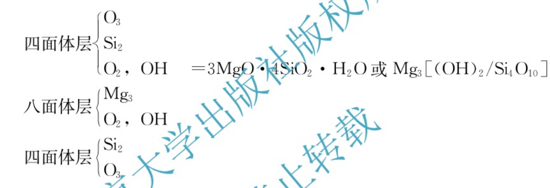
像这种 $Mg^{2+}$、$Ca^{2+}$、$Fe^{2+}$、$Zn^{2+}$ 或 $Li^{+}$ 等取代八面体层(即水铝石层)中的 $Al^{3+}$，其取代量可以从极少量到全部被取代，或 $Al^{3+}$ 或 $P^{5+}$ 等有限取代硅氧四面体层内的 $Si^{4+}$ 的现象称同晶取代。这种取代导致需要随层间水而进入的正离子来平衡电价，这些正离子易被交换，故蒙脱石具有很高的阳离子交换能力，被广泛应用于医药、化工和结合剂等方面。由于晶格中可发生多种离子置换，使蒙脱石的组成常与理论化学式有出入，实际结构式可表示为：

$(Al_{2-x}Mg_x)[(OH)_2/Si_4O_{10}] \cdot Na_x \cdot nH_2O$，$x=0.33$。

蒙脱石复网层之间微弱的分子力作用，使其呈现出良好的片状解理，且晶粒细小，故也称之为微晶高岭石。易解理，分散度高，相应地可塑性好，干燥强度高，陶瓷工业中常用以提高制品成型时的塑性及增加生坯强度，减少生坯搬运损耗，但用量过多时将引起干燥收缩过大，同时它常含有较多杂质，因而用量过多时将影响到瓷器的色泽。蒙脱石的膨胀性甚至在空气湿度的波动下也能导致 $c$ 轴参数的变化，而压缩性表现在加热脱水并产生较大收缩，一直干燥到脱去结构水之前，其晶格结构都不会被破坏。由于蒙脱石易发生同晶取代，熔点较低。

3）滑石

滑石属单斜晶系，$C2/c$ 空间群，晶胞参数 $a=0.525$nm，$b=0.910$nm，$c=1.881$nm，$\beta=100°$。它是硅酸盐工业常用的一种原料，在电子陶瓷中是滑石瓷的主要原料。我国辽宁海城等地盛产滑石，质地优良，驰名中外。滑石的化学式为 $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$，它与叶蜡石的区别只是 3 个 $Mg^{2+}$ 替代了叶蜡石中的 2 个 $Al^{3+}$，形成 $[MgO_4(OH)_2]$ 八面体，全部八面体空隙被 $Mg^{2+}$ 所填充，属三八面体型结构，如图 3.44 所示。化学结构式可表达为：



$$\left.\begin{array}{l}\text{四面体层}\begin{cases}O_3\\Si_2\\O_2，OH\end{cases}\\ \text{八面体层}\begin{cases}Mg_3\\O_2，OH\end{cases}\\ \text{四面体层}\begin{cases}Si_2\\O_3\end{cases}\end{array}\right. =3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O \text{ 或 } Mg_3[(OH)_2/Si_4O_{10}]$$

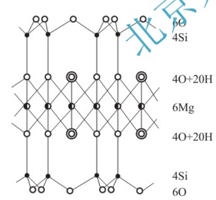



**图 3.44　滑石结构简图**

滑石结构中复网层的每个活性氧同时与 3 个 $Mg^{2+}$ 相连接，从 $Mg^{2+}$ 处获得的静电键强度为 $3\times2/6=1$，从 $Si^{4+}$ 处也获得 1 价，故活性氧的电价饱和。同理，$OH^-$ 中的氧的电价也是饱和的，所以，复网层内是电中性的。这样，层与层之间只能依靠较弱的分子间力来结合，致使层间相对容易滑动，所有滑石晶体具有良好的片状解理特性，并具有滑腻感。同样，叶蜡石也具有良好的片状解理和滑腻感。

滑石和叶蜡石中都含有 $OH^-$，加热时必然产生脱水效应。滑石脱水后变成斜顽火辉石 $\alpha-Mg_2[Si_2O_6]$，叶蜡石脱水后变成莫来石 $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$。它们都是玻璃和陶瓷工业的重要原料，滑石可以用于生成绝缘、介电性能良好的滑石瓷和堇青石瓷，叶蜡石常用作硼硅质玻璃中引入 $Al_2O_3$ 的原料。

4）云母类

云母是一种具有复杂化学组成的层状硅酸盐，许多黏土和页岩都有这类矿物，白云母是最常见的一种。

白云母属单斜晶系 $C2/c$ 空间群，晶胞参数 $a=0.519$nm，$b=0.900$nm，$c=2.004$nm，$\beta=95°11'$，晶胞分子数 $Z=2$。白云母的结构可以看成是由叶蜡石演变过来。当叶蜡石中 $[SiO_4]$ 四面体层内的 $Si^{4+}$ 有规律地每 4 个就有 1 个被 $Al^{3+}$ 取代，为了使电价平衡，同时在复网层间增加了一个 $K^+$，由于 $K^+$ 半径较大，就处在层间六元环的空隙中，与 12 个 $O^-$ 结

合，这个结合力相当弱，故云母易沿层间发生解理，可剥离成片状。白云母的化学结构式为：

层间离子　K

$$\text{四面体层}\begin{cases}O_6\\ Al，Si_3\\ O_4，(OH)_2\end{cases} = K_2O\cdot 3Al_2O_3\cdot 6SiO_2\cdot 2H_2O \text{ 或 } KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$$

$$\text{八面体层}\begin{cases}Al_4\\ O_2，(OH)_2\end{cases}$$

$$\text{四面体层}\begin{cases}Al，Si_3\\ O_6\end{cases}$$

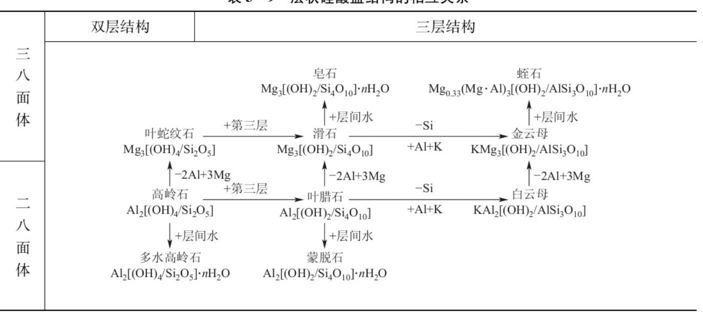
白云母中的正负离子几乎都可以被其他离子不同程度地取代，形成一系列云母族矿物。水铝石层内的2个$Al^{3+}$被3个$Mg^{2+}$取代时，形成金云母$KMg_3[AlSi_3O_{10}](OH)_2$，属三八面体三层结构；如将金云母加层间水则为蛭石；用($Mg^{2+}$，$Fe^{2+}$)代替$Al^{3+}$，可形成黑云母$K(Mg,Fe)_3[AlSi_3O_{10}](OH)_2$；若2个$Li^+$取代1个$Al^{3+}$，同时$[AlSi_3O_{10}]$中的$Al^{3+}$被$Si^{4+}$取代，则形成锂云母$Kli_2Al[Si_4O_{10}](OH)_2$；用($Li^+$，$Fe^{2+}$)取代1个$Al^{3+}$，则得到锂铁云母$KLiFe^{2+}Al[AlSi_3O_{10}](OH)_2$；如果白云母中的$K^+$被$Na^+$取代，则形成钠云母；若$K^+$被$Ca^{2+}$取代，同时硅氧层内有1/2的$Si^{4+}$被$Al^{3+}$取代，则成为珍珠云母$CaAl_2[Al_2Si_2O_{10}](OH)_2$，由于$Ca^{2+}$连接复网层较$K^+$牢固，因而珍珠云母的解理性较白云母差。用$F^-$取代$OH^-$，则得到人工合成的氟金云母$KMg_3[AlSi_3O_{10}]F_2$，用作绝缘材料使用时耐高温达1000℃，而天然的仅600℃。

云母陶瓷具有良好的抗腐蚀性、耐热冲击性、机械强度和高温介电性能，可作为新型的电绝缘材料。云母型微晶玻璃具有高强度、耐热冲击、可切削等特性。

综上所述，可以把层状硅酸盐结构的相互关系用表3-9表示。



**表3-9　层状硅酸盐结构的相互关系**



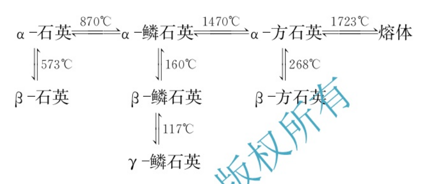

### 3.4.5　架状结构

架状结构中硅氧四面体的每个顶点均为桥氧，硅氧四面体之间以共顶方式连接，形成三

维“骨架”结构，作为骨架的硅氧结构单元的化学式为 $SiO_2$。若硅氧骨架中的 $Si^{4+}$ 被 $Al^{3+}$ 取代，则结构单元的化学式可写成 [$AlSiO_4$] 或 [$AlSi_3O_8$]，其中(Al+Si)∶O 仍为 1∶2。此时，由于结构中有剩余负电荷，一些电价低、半径大的正离子(如 $K^+$、$Na^+$、$Ca^{2+}$、$Ba^{2+}$ 等)会进入结构中。典型的架状结构有石英族晶体，还有长石族晶体如(Na，K)[$AlSi_3O_8$]、霞石 Na [$AlSiO_4$] 和沸石 Na [$AlSi_2O_6$] $\cdot H_2O$ 等。

1. *石英*

石英分为三类晶型(石英、鳞石英和方石英)和七种变体，它们之间的转变关系如下：




它们之间的多晶转变在 2.4 节中已详述。

在晶态 $SiO_2$ 的三类晶型中，虽然都是以 [$SiO_4$] 四面体连接成的架状结构，但 [$SiO_4$] 四面体的连接方式各不相同，造成各类晶型具有不同结构形式，如图 3.45 所示。在 α-方石英中，两个共顶连接的 [$SiO_4$] 四面体以共用 $O^{2-}$ 为中心处于中心对称状态。在 α-鳞石英中，两个共顶的 [$SiO_4$] 四面体之间相当于有一对称面。在 α-石英中，相当于在 α-方石英结构基础上，使 Si—O—Si 键由 180°转变为 150°。由于这三种石英中硅氧四面体的连接方式不同，它们之间的转变都属于重建性转变。



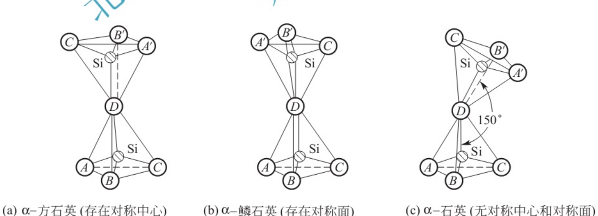



**图 3.45　硅氧四面体的连接方式**

1) α-方石英的结构

α-方石英属立方晶系，*Fd*3*m* 空间群，晶胞参数 $a=0.713$nm，晶胞分子数 $Z=8$。图 3.46为 α-方石英的立方晶胞图。$Si^{4+}$ 位于晶胞顶点及面心，晶胞内部还有 4 个 $Si^{4+}$，其位置相当于金刚石中 C 原子的位置。它是由交替地指向相反方向的硅氧四面体组成六节环状的硅氧层(不同于层状结构中的硅氧层，该硅氧层内四面体取向是一致的)，以 3 层为一个

重复周期在平行于(111)面的方向上平行叠放而形成的架状结构。叠放时，两平行的硅氧层中的四面体相互错开60°，并以共顶方式对接，共顶的$O^{2-}$形成对称中心。α-方石英冷却到268℃会转变为四方晶系的β-方石英，其晶胞参数$a=0.497nm$，$c=0.692nm$。

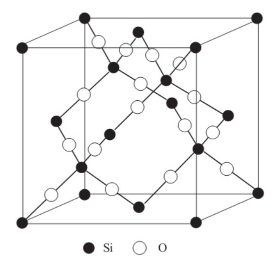


图 3.46 α-方石英晶体结构

2) α-鳞石英的结构

α-鳞石英属六方晶系，$P6_3/mmc$空间群，晶胞参数$a=0.504nm$，$c=0.825nm$，晶胞分子数$Z=4$。其结构如图3.47所示。结构由交替指向相反方向的硅氧四面体组成的六节环状的硅氧层平行于(0001)面叠放而形成架状结构。平行叠放时，硅氧层中的四面体共顶连接，并且共顶的两个四面体处于镜面对称状态。这样，Si—O—Si键角就是180°，α-方石英与α-鳞石英结构中硅氧四面体的不同连接方式如图3.48所示。



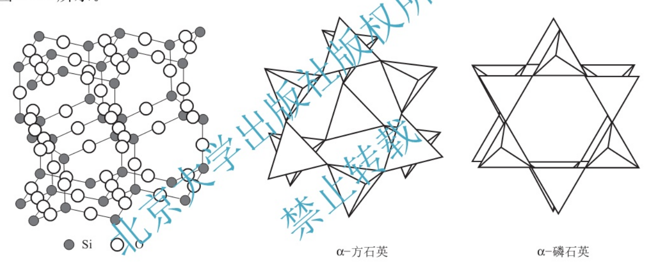


图 3.47 α-鳞石英晶体结构

图 3.48 α-方石英及α-鳞石英中［$SiO_4$］四面体的不同连接方式

3) α-石英的结构

α-石英属六方晶系，$P6_422$或$P6_222$空间群，晶胞参数$a=0.496nm$，$c=0.545nm$，晶胞分子数$Z=3$。α-石英在(0001)面上的投影如图3.49所示。结构中每个$Si^{4+}$周围有4个$O^{2-}$，空间取向是2个在$Si^{4+}$上方、2个在其下方。各四面体中的离子，排列于高度不同的三层面上，最上一层用粗线表示，其次一层用细线表示，最下方一层以虚线表示。α-石英结构中存在6次螺旋轴，围绕螺旋轴的$Si^{4+}$离子，在(0001)面上的投影可连接成正六边形，如图3.50(a)所示。根据螺旋轴的旋转方向不同，α-石英有左形和右形之分，其空间群分别为$P6_422$和$P6_222$。α-石英中Si—O—Si键角为150°。

β-石英属三方晶系，$P3_221$或$P3_121$空间群，晶胞参数$a=0.491nm$，$c=0.540nm$，晶胞分子数$Z=3$。β-石英是α-石英的低温变体，两者之间通过位移性转变实现结构的相互转换。两结构中的$Si^{4+}$在(0001)面上的投影示于图3.51。在β-石英结构中，Si—O—Si键角由150°变为137°，这一键角变化，使对称要素从α-石英中的6次螺旋轴转变为β-石英中的3次螺旋轴。围绕3次螺旋轴的$Si^{4+}$在(0001)面上的投影已不再是正六边形，而是复三角形，如图3.50(b)和图3.51(b)所示。β-石英也有左、右形之分。

图 3.49　α-石英晶体结构在(0001)面上的投影

(a)　α-石英　　(b)　β-石英

图 3.50　α-石英和 β-石英的关系

(a)　α-石英　　(b)　β-石英

图 3.51　α-石英和 β-石英的关系(硅氧四面体在(0001)面上的投影)



$SiO_2$ 结构中 Si—O 键的强度很高，键力分布在三维空间比较均匀，因此 $SiO_2$ 晶体的熔点高、硬度大、化学稳定性好，无明显解理。

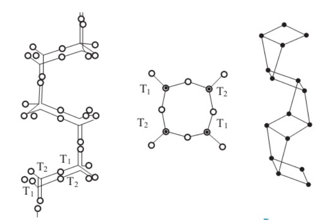
2. 长石结构

长石也属架状结构，其特点是结构中［$SiO_4$］四面体部分 $Si^{4+}$ 为 $Al^{3+}$ 所取代，为保持整个结构的电中性，则有一些大的正离子分布在架状结构的空隙中。如 $K^+$、$Ba^{2+}$、$Na^+$、$Ca^{2+}$ 等进入架状结构构成了钾长石 K[$AlSi_3O_8$]，钡长石 Ba[$Al_2Si_2O_8$]，钠长石 Na[$AlSi_3O_8$] 和钙长石 Ca[$Al_2Si_2O_8$] 等。前两者属正长石系，后两者属斜长石系。

高温时钾长石与钠长石可形成连续固溶体，低温时为有限固溶体，它们的固溶体称为碱性长石。钙离子半径与钠离子相近，通过 $Na^+ + Si^{4+}$ 与 $Ca^{2+} + Al^{3+}$ 的置换形成连续固溶体，这种固溶体称斜长石系列。在碱性长石中，当钾长石固溶含量为 0～67mol%时，晶体结构为单斜晶系，称为透长石，它是长石族晶体结构中对称性最高的。下面通过透长石结构的介绍来了解长石结构。

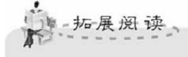
透长石化学式 K［$AlSi_3O_8$］，单斜晶系 $C2/m$ 空间群，$a = 0.856$nm，$b = 1.303$nm，$c = 0.718$nm，$\alpha = 90°$，$\beta = 115°59'$，$\gamma = 90°$，$Z = 4$。透长石结构的基本单元是由四个［$SiO_4$］四面体构成四联环，四联环之间又通过共顶相连，成为平行于 $a$ 轴的曲轴状的链，

链间以桥氧相连，形成三维结构，如图 3.52 所示。链与链之间，由于键的密度降低，结合力减弱，存在较大的空腔。$Al^{3+}$取代$Si^{4+}$时，$K^+$进入该空腔以平衡负电荷。长石是重要的陶瓷和玻璃原料。




(a) 由四节环形成理想的曲轴状链　(b) 硅氧4节环　(c) 实际结构中有扭曲的曲轴状链

**图 3.52　长石结构中基本结构单元的构造**



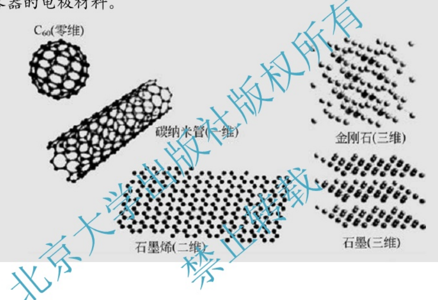

**奇妙的碳结构**

1985 年发现，1996 年获诺贝尔化学奖，零维碳——$C_{60}$又名“巴基球”，是由 60 个碳原子按照一定结构组合而成的球状分子。1996 年，美国和英国的三位科学家因在 1985 年发现了“巴基球”而共同荣获当年的诺贝尔化学奖。它是由二十面体截取十二个顶角而得到的，由 12 个五元环和 20 个六元环组成。碳原子占据的 60 个顶点位于一个半径为 0.355nm 的球面上。含有单键和双键，键长分别为 0.145nm 和 0.140nm，所有的五元环都是由单键构成，而所有的六元环都是由单键和双键交替构成。这些单、双键既不是 $sp^2$ 杂化(石墨)，也不是 $sp^3$ 杂化(金刚石)，而是介于两者之间。固态 $C_{60}$ 晶体为面心立方最紧密堆积，晶胞中有 4 个 $C_{60}$ 分子，类似于干冰的晶体结构，但分子取向无方向性。

1991 年发现，2008 年获卡弗里纳米科学奖，一维碳——碳纳米管。1991 年，饭岛澄男(Sumio lijima)在石墨电极电弧放电法生产 $C_{60}$ 的烟灰中，最早观察到碳纳米管的存在，并起名为巴基管。碳纳米管是一种具有独特结构的一维量子材料，完全由碳原子构成，并看成是由单层石墨六角网面以其上某一方向为轴，卷曲 360°而形成的无缝中空管，且其两端罩上碳原子。管直径一般为几纳米到几十纳米，管壁厚度仅为几纳米，长度可达数微米。相邻管子之间的距离约为 0.34nm，与石墨中碳原子层与层之间的距离 0.335nm 相近。碳纳米管因具有尺寸小、机械强度高、比表面大、电导率高、界面效应强等特点，在工程材料、催化、吸附-分离、储能器件电极材料等诸多领域中具有重要的应用前景。

2004 年发现，2010 年获诺贝尔物理学奖，二维碳——石墨烯。2004 年，英国曼彻斯特大学的两位科学家：安德烈·盖姆(Andre Geim)和康斯坦丁·诺沃肖罗夫(Konstantin Novoselov)成功剥离出只有一个原子层厚的单层石墨片：石墨烯(graphene)。2010 年，二人因在石墨烯方面的开创性实验而获得诺贝尔物理学奖。石墨烯是石墨的极限形式，作为碳的二维晶体结构，石墨烯的出现最终为人类勾勒出一幅点、线、面、体(从零维到三维)相结合的完美画面。

石墨烯是由单层碳原子构成的二维六边形密排点阵结构，致密得连最小的氦气分子都无法穿过它。实验表明，石墨烯并不是一个完美的、百分之百光洁平整的二维薄膜，而是有大量的微观起伏在表面上。石墨烯正是借助这种方式来维持自身的稳定性。在电学方面，石墨烯是导电性能优异的金属(半金属)，电导率可与铜媲美。石墨烯具有极高的载流子迁移率和双极性场效应，可用制造全弹道式集成电路器件，在半导体工业中获得应用。在力学方面，石墨烯强度高，性能可与金刚石媲美。实测抗拉强度和弹性模量分别为125GPa和1.1TPa。石墨烯还具有优异的延展性，是柔性器件的理想组成材料。在光学方面，单层石墨烯可吸收2.3%的可见光和红外光，且与波长无关。结合其优异的导电性，石墨烯宏观薄膜是透明导电薄膜的首选材料，有望取代氧化铟锡ITO、氧化锌ZnO等传统薄膜材料。在热学方面，石墨烯的热导率实测值约为5000W/(m·K)，是室温下铜的热导率(5000W/(m·K))的10倍多。另外，由于具有超高比表面积(约$2630m^2/g$)，石墨烯还是一种优异的吸附材料，并可用作超级电容器的电极材料。






## 本 章 小 结

本章主要介绍了单质晶体、AB型、$AB_2$型、$A_2B_3$型、$ABO_3$型、$AB_2O_4$型及$A_iB_kC_mO_4$型典型化合物的组成及空间结构，并揭示了一些晶体的微观结构及其与晶体性质之间的关系。对于结构较复杂的硅酸盐晶体，从硅氧四面体基本结构单元的构造、连接、晶胞分子数、空隙填充情况、同晶取代(质点置换)等方面加以描述，并揭示了硅酸盐晶体微观结构与其宏观性质之间的关系。


习　题

3.1　名词解释：萤石型和反萤石型，类质同晶和同质多晶，二八面体型与三八面体型，同晶取代与阳离子交换，尖晶石与反尖晶石。

3.2　在氧离子面心立方密堆积结构中，对于获得稳定结构各需何种价离子，并对每一种堆积方式举一晶体实例进行说明。其中：(1)所有八面体间隙位置均填满；(2)所有四面体

间隙位置均填满；(3)填满一半八面体间隙位置；(4)填满一半四面体间隙位置。

3.3 试解释：(1)$MgAl_2O_4$ 晶体结构中，按 $r_+/r_-$ 与 CN 关系，$Mg^{2+}$、$Al^{3+}$ 都填充八面体空隙，但在该结构中 $Mg^{2+}$ 进入四面体空隙，$Al^{3+}$ 填充八面体空隙；而在 $MgFe_2O_4$ 结构中，$Mg^{2+}$ 填充八面体空隙，而一半 $Fe^{3+}$ 填充四面体空隙。(2)绿宝石和透辉石中 Si：O 都为 1：3，前者为环状结构，后者为链状结构。

3.4 $CaF_2$ 的晶胞参数为 0.547nm。(1)根据 CaF2 晶胞立体图画出在 $CaF_2$ 晶胞在(001)面上的投影图；(2)画出 $CaF_2$(110)面上的离子排列简图；(3)正负离子半径之和为多少？

3.5 在萤石晶体中 $Ca^{2+}$ 半径为 0.112nm，$F^-$ 半径为 0.131nm，求萤石晶体的堆积密度？萤石晶体 $a$＝0.547nm，求萤石的密度。

3.6 $Li_2O$ 晶体，$Li^+$ 的半径为 0.074nm，$O^{2-}$ 的半径为 0.140nm，其密度为 1.646g/$cm^3$，求晶胞常数 $a$；晶胞中 $Li_2O$ 的分子数。

3.7 尖晶石和反尖晶石区别是什么？为什么在反尖晶石结构中许多过渡金属离子填充规律并不完全按离子半径比？

3.8 金红石结构中 $4_2$ 螺旋轴为什么不在晶胞中心而在四边的中心？

3.9 氯化钠、立方硫化锌(ZnS)、金刚石都是二套立方面心格子，交叠在一起为什么空间群有差别，试分析这些差别引起的原因？

3.10 同为碱土金属阳离子 $Be^{2+}$、$Mg^{2+}$、$Ca^{2+}$，其卤化物 $BeF_2$ 和 $SiO_2$ 结构同，$MgF_2$ 与 $TiO_2$(金红石型)结构同，$CaF_2$ 则有萤石型结构，分析其原因。

3.11 金刚石结构中 C 原子按面心立方排列，为什么其堆积系数仅为 34%？

3.12 (a)计算三角配位时正负离子半径比的下限；(b)对 $B^{3+}$($r$＝0.020nm)，$O^{2-}$($r$＝0.140nm)，试预言其配位数；(c)通常实验观察的是三角配位，试作出解释。

3.13 MgO 和 CaO 同属 NaCl 型结构，而它们与水作用时则 CaO 要比 MgO 活泼，试解释之。

3.14 化学手册中给出 $NH_4Cl$ 的密度为 1.5g/$cm^3$，X 射线数据说明 $NH_4Cl$ 有两种晶体结构，一种为 NaCl 型结构，$a$＝0.726nm；另一种为 CsCl 结构，$a$＝0.387nm。上述密度值是哪一种晶型的？($NH^{4+}$ 离子作为一个单元占据晶体点阵。)

3.15 MnS 有三种多晶体，其中两种为 NaCl 型结构，一种为立方 ZnS 型，当有结构立方 ZnS 转变为 NaCl 型结构时，体积变化的百分数是多少？已知 CN＝6 时，$r_{Mn2+}$＝0.08nm，$r_{S2-}$＝0.184nm；CN＝4 时，$r_{Mn2+}$＝0.073nm，$r_{S2-}$＝0.167nm。

3.16 叙述硅酸盐晶体结构分类原则及各种类型的特点，并举例说明。

3.17 参阅教材中镁橄榄石结构图，结合网页上的模型，讨论下列问题：

(1) 结构中有几种配位多面体，分析各种配位多面体之间的连接方式；

(2) 计算镁橄榄石 $Mg_2[SiO_4]$ 晶胞的“分子”数；

(3) 计算 $Mg_2[SiO_4]$ 晶胞中的八面体和四面体空隙数以及 $Mg^{2+}$ 和 $Si^{4+}$ 所占四面体和八面体空隙的分数是多少？

(4) 计算图中左下方标高位 75 的 $O^{2-}$ 的电价是否饱和？

(5) 写出与标高为 0 和 100 的 $Mg^{2+}$ 相配位的 $O^{2-}$ 的标高。

3.18 以绿宝石结构为例说明鲍林五规则？

3.19 堇青石与绿宝石有相同结构，分析其有显著的离子电导，较小的热膨胀系数的

原因。

3.20　在透辉石 $CaMg[Si_2O_6]$ 晶体结构中，$O^{2-}$ 与阳离子 $Ca^{2+}$、$Mg^{2+}$、$Si^{4+}$ 配位型式有哪几种，符合鲍林静电价规则吗？为什么？

3.21　绿宝石和透辉石中 Si∶O 都是 1∶3，为什么一个是环状结构，一个为链状结构？

3.22　简述(1) 什么叫阳离子交换？

(2) 从结构上说明高岭石、蒙脱石阳离子交换容量差异的原因。

(3) 比较蒙脱石、伊利石同晶取代的不同，说明在平衡负电荷时为什么前者以水化阳离子形式进入结构单元层，而后者以配位阳离子形式进入结构单元层。

3.23　试画出叶蜡石、滑石及蒙脱石结构草图，指出它们的区别。

3.24　要求某一工程师鉴定从一种玻璃熔体结晶出来的某些片状晶体，X 射线衍射图指出它们是单相的(只有一种晶体结构)，但化学分析表明它具有复杂的化学式 $KF \cdot AlF_2 \cdot BaO \cdot MgO \cdot Al_2O_3 \cdot 5MgSiO_4$。若请你当顾问，你能告诉他这是白云母(钾云母)、滑石或叶蜡石有关的晶体吗？指出这个晶体是在滑石或叶蜡石中进行了何种置换而形成的？

3.25　β-石英中哪些方位有二次轴？指出具体位置？其压电性能为什么与方向有关？

3.26　下列硅酸盐矿结构各属何种结构类型，有 $Al^{3+}$ 离子的要说明其在结构中所处的位置？$CaMg[Si_2O_6]$　$Ca_2Al[AlSiO_7]$　$Mg[Si_4O_{10}](OH)_2$　$K[AlSi_3O_8]$　$Mg_2[SiO_4]$

3.27　对下列现象给以解释：

(a) 在层状硅酸盐结构中，有一层八面体配位的 Al 和一层四面体配位的 Si。在这些结构中 Al 经常取代 Si，但 Si 不会取代 Al($Si^{4+}$、$Al^{3+}$ 和 $O^{2-}$ 的离子半径分别为 0.041，0.050，和 0.140nm)。

(b) 许多氧化物是以阴离子的立方堆积为基础的，而较少以六方密堆为基础，尽管两者排列的密度相等。

(c) 硅酸盐结构由 $[SiO_4]$ 四面体共顶连接成链状、环状、层状等结构。在磷酸盐 $[PO_4]^{3-}$ 和硫酸盐 $[SO_4]^{2-}$ 中也有相似的四面体，但常常是孤岛状结构，不过 $AlPO_4$ 却具有与石英 $SiO_2$ 类似的结构。

(d) 碱土金属氧化物 MgO、SrO、BaO 均为 NaCl 型结构，这些化合物的硬度及熔点是按上述次序降低的。

3.28　说明下列晶体：CsCl、NaCl、立方 ZnS、六方 ZnS、$CaF_2$、$TiO_2$、$\alpha-Al_2O_3$、$MgAl_2O_4$、$Mg_2SiO_4$ 所属晶系，正负离子堆积情况，配位数和配位多面体的类型，连接方式，并指出各静电键强度。

# 第4章 晶体中的缺陷




| 知识要点 | 掌握程度 | 相关知识 | 应用方向 |
|---|---|---|---|
| 点缺陷 | 熟练掌握 | 点缺陷类型、产生的原因，缺陷化学、点缺陷反应方程 | 缺陷理论和实际应用 |
| 固溶体 | 重点掌握 | 固溶体概念与类型、置换型固溶体、间隙型固溶体、固溶体性质与应用、固溶体研究方法 | 缺陷理论和实际应用 |
| 非化学计量化合物 | 重点掌握 | 非化学计量化合物的特点、分类与实例 | 缺陷理论和实际应用 |
| 线缺陷 | 熟悉 | 位错的概念、分类、特征和运动 | 缺陷理论和实际应用 |
| 面缺陷 | 熟悉 | 外表面、晶界、相界面的定义和特性 | 缺陷理论和实际应用 |

## 导入案例

$ZrO_2$ 具有单斜、四方、立方三种晶型，各晶型的转变是可逆并伴随着体积的变化，使得纯 $ZrO_2$ 制品在烧成和冷却时产生明显的体积膨胀和收缩，导致制品开裂，延长烧成时间也往往无济于事。为了消除 $ZrO_2$ 制品的烧成开裂，有效的解决方法就是预先将不稳定的单斜相或四方相转变为稳定的立方相，阻止不稳定的四方 $ZrO_2$ 向单斜相的逆向转变，这种处理过程称为 $ZrO_2$ 的稳定化。它是生成由稳定剂和 $ZrO_2$ 组成溶解度有限的置换型固溶体，稳定剂是某些阳离子半径和 $Zr^{4+}$ 离子半径相近的氧化物。最常用的有 CaO、MgO 和 $Y_2O_3$。





商业报道的 PSZ 陶瓷（部分稳定氧化锆）的韧性在所有陶瓷中是最高的，其韧性与强度、硬度和耐化学腐蚀综合起来，使它能应用于苛刻负荷条件下的严酷环境。开发的 PSZ 耐磨损材料已用作拉丝模、轴承、密封件和生物替代材料(如牙齿、髋关节)。

实际晶体中总存在着造成晶体点阵结构周期势场畸变的因素，称为晶体不完整性或晶体的结构缺陷。缺陷对材料的影响主要是两方面：一方面是对材料制备过程中的动力学过程的影响，晶体中没有缺陷，扩散就几乎不可能，而固体间的反应、烧结、扩散相变等都涉及原子的迁移、扩散，没有缺陷，上述过程就无法进行。另一方面，晶体缺陷是结构敏感性的物理根源，由于结构完整性有差异造成性质差异的现象称为结构敏感性。随着测量技术的提高，材料的所有性能和材料加工、使用过程中所表现出来的行为在不同程度上都存在着结构敏感性。缺陷的产生、类型、数量及其运动规律，对晶体的许多物理与化学性质会产生巨大的影响，所以晶体缺陷是研究晶体结构敏感性的关键问题和研究材料质量的核心内容。有位科学家说过："能够控制晶体中的缺陷，就等于拿到了控制实际晶体的钥匙"。由此可见，了解和掌握各种缺陷的成因、特点及其变化规律，对于材料工艺过程的控制，材料性能的改善，新型结构和功能材料的设计、研究与开发具有非常重要的意义。

按照晶体缺陷在空间延伸的线度来进行分类：

(1) 点缺陷：三维都是原子尺度，包括空位、填隙原子、溶质原子、色心等。

(2) 线缺陷：位错。

(3) 面缺陷：二维较大，一维为原子尺度。包括平移界面、孪晶界面和位错界面。

(4) 体缺陷：三维均较大，如包裹物、孔洞、沉淀相、裂纹等。

晶体的结构缺陷主要类型见表 4-1。

**表 4-1　晶体结构缺陷的主要类型**

| 缺陷类型 | | 名称 | 缺陷类型 | 名称 |
|---|---|---|---|---|
| 点缺陷 | 瞬变缺陷 | 声子 | 广泛缺陷 | 缺陷簇 |
| | 电子缺陷 | 电子、空穴 | | 切变结构 |
| | 原子缺陷 | 空位 | | 块结构 |
| | | 填隙原子 | 面缺陷 | 晶体表面 |
| | | 取代原子 | | 晶粒晶界 |
| | | 缔合中心 | 体缺陷 | 孔洞和包裹物 |
| 线缺陷 | | 位错 | | |

# 4.1 点 缺 陷

研究晶体的缺陷，就是要讨论缺陷的产生、缺陷类型、浓度大小及对各种性质的影响。20 世纪 60 年代，F. A. KÖger 和 H. J. Vink 建立了比较完整的缺陷研究理论——缺陷化学理论，主要用于研究晶体内的点缺陷，点缺陷是无机非金属材料中最重要的也是最基本的结构缺陷。

## 4.1.1 点缺陷的类型

点缺陷(图 4.1)主要是原子缺陷和电子缺陷，其中原子缺陷可以分为三种类型。

**图 4.1 点缺陷示意图**

(1) 空位：在有序的理想晶体中应该被原子占据的格点，现在却空着。用 Vacancy 单词的第一个字母 V 表示空位。

(2) 间隙原子：原子进入晶体中正常结点之间的间隙位置，成为间隙原子或称填隙原子，用 interval 单词的第一个字母 i 表示间隙位。

(3) 取代原子：一种晶体格点上占据的是另一种原子。如 AB 化合物晶体中，A 原子占据了 B 格点的位置，或 B 原子占据了 A 格点的位置(也称错位原子)；或外来原子(杂质原子)占据在 A 格点或 B 格点上，生成取代式杂质原子，也可以进入本来就没有原子的间隙位置，生成间隙式杂质原子。这类缺陷称为杂质缺陷，我们把所有引入外来原子的晶体称为固溶体。由于杂质进入晶体之后，使原有的晶体的晶格发生局部变化(图 4.2)，性能也相应地发生变化；如果杂质原子的离子价与被取代原子价数不同，还会引入空位或离子价态的变化。在陶瓷材料及半导体材料中，为了得到特定性能的材料，往往有意添加杂质。

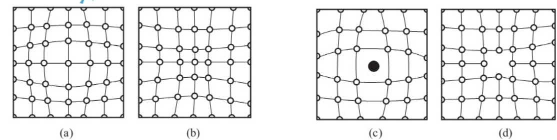


**图 4.2 生成固溶体时晶格的畸变**

(a)、(b) 取代式；(c) 填隙式；(d) 产生空位

晶体中产生以上各种原子缺陷的基本过程有以下三种。

### 1. 热缺陷过程

当晶体的温度高于绝对 0K 时，由于晶格内原子热振动，原子的能量是涨落的，总会有一部分原子获得足够的能量离开平衡位置，造成原子缺陷，这种缺陷称为热缺陷，又称为本征缺陷。显然，温度越高，能离开平衡位置的原子数也越多。

晶体中常见的热缺陷有两种基本形式：弗伦克尔(Frenkel)缺陷和肖特基(Schottky)缺陷。在讨论缺陷形成时，必须注意：①由于晶体结构的特性，在缺陷形成的过程中，必须保持位置比不变，否则晶体的构造就被破坏了；②晶体始终是保持电中性的。

如果在晶格热振动时，一些能量足够大的原子离开平衡位置后，挤到晶格的间隙中，形成间隙原子，而原来位置上形成空位，这种缺陷称为弗伦克尔缺陷，如图 4.3(a)所示。Frenkel 缺陷的特点是：①间隙原子和空位成对出现；②缺陷产生前后，晶体体积不变。

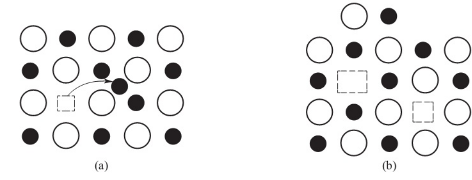



**图 4.3　热缺陷产生示意图**

如果正常格点上的原子，在热起伏过程中获得能量离开平衡位且迁移到晶体的表面，在晶体内正常格点上留下一套空位，这就是肖特基缺陷，如图 4.3(b)所示。Schottky 缺陷的特点是：①空位成套出现；②晶体的体积增加。例如 NaCl 晶体中，产生一个 $Na^+$ 空位时，同时要产生一个 $Cl^-$ 空位。

在晶体中，两种缺陷可以同时存在，但通常有一种是主要的。一般说，正负离子半径相差不大时，肖特基缺陷是主要的。两种离子半径相差大时，弗伦克尔缺陷是主要的。这两种缺陷都是由原子的热运动产生的，所以缺陷浓度与温度有关，详见 4.1.2 叙述。



2. 杂质缺陷过程

由于外来原子进入晶体而产生缺陷。这样形成的固体称为固体溶液，即固溶体。杂质原子进入晶体后，因与原有的原子性质不同，故它不仅破坏了原有晶体的规则排列，而且在杂质原子周围的周期势场产生改变，形成一种缺陷，又称为组成缺陷或非本征缺陷。根据杂质原子在晶体中的位置可分为间隙杂质原子及置换(或称取代)杂质原子两种。杂质原子在晶体中的溶解度主要受杂质原子与被取代原子之间性质差别控制，当然也受温度的影响，但受温度的影响要比热缺陷小。若杂质原子进入后破坏了晶体的电中性，则会同时产生补偿缺陷以满足晶体电中性的要求。这种补偿缺陷可能是带有效电荷的原子缺陷，也可能是电子缺陷。

如果晶体中杂质原子含量在未超过其固溶度时，杂质缺陷的浓度与温度无关。即当杂质含量一定而且在极限之内，温度变化，杂质缺陷的浓度并不发生变化，这是与热缺陷的不同之处。杂质缺陷是一种重要的缺陷，将在下一节固溶体中专门进行讨论。

3. 非化学计量过程

在无机化学等学科中学习过很多化学计量的化合物，如 NaCl、KCl、$CaCO_3$ 等。晶体的组成与其位置比正好相符的是化学计量晶体，反之，如果晶体的组成与其位置比不符(即有偏离)的晶体就是非化学计量晶体。如 $TiO_2$ 晶体中 Ti 格点数与 O 格点数之比为 1∶2，且晶体中 Ti 原子数与 O 原子数之比也是 1∶2，则符合化学计量关系。而对 $TiO_{1.998}$ 来说，其化学组成 Ti∶O=1∶1.998，点数之比仍为 1∶2，所以 $TiO_{1.998}$ 是非化学计量晶体。

非化学计量的结果往往使晶体产生原子缺陷的同时产生电子缺陷，从而使晶体的物理性质发生巨大的变化。如 $TiO_2$ 是绝缘体，但 $TiO_{1.998}$ 却具有半导体性质。非化学计量缺陷虽然所产生化学计量组成上的偏离很少超过 1%，但是对催化、烧结、半导体等领域有重大影

响，将在4.3节中详细讨论。

电子缺陷包括晶体中的准自由电子(简称电子)和空穴。电子缺陷可以通过本征过程(晶体价带中的电子跃迁到导带中去)或原子缺陷的电离过程产生。

其他产生非本征缺陷的方法还有，通过辐照形成点缺陷，在金属材料中冷加工时，强迫范性形变过程中有大量位错运动产生点缺陷；利用淬火形成过饱和点缺陷等。

辐照缺陷是指材料在辐照之下所产生的结构不完整性。核能利用、空间技术以及固体激光器的发展使材料的辐照效应引起人们的关注。辐照可以使材料产生各种缺陷，如色心、位错环等。辐照在金属、非金属、高分子材料中的效应明显不同。在非金属晶体中，由于电子激发态可以局域化且能保持很长的时间，所以电离辐照就能使晶体严重损伤，产生大量点缺陷。例如，X射线辐照 NaCl 晶体后，$Cl^-$离子可以多次电离，损失两个电子后，变成一个带正电荷的反常离子 $Cl^+$。此反常离子在周围离子的静电排斥作用下脱离正常格点，形成一个空位和一个间隙离子，这是离位辐照的一种。对于离子晶体的辐照所引起的缺陷归纳起来主要有三种：①产生电子缺陷，它们使晶体内杂质离子变价(如激光束穿过掺铁 $LiNO_3$ 单晶使晶体中的 $Fe^{2+}$ 变至 $Fe^{3+}$)，使中心点缺陷变为各种色心；②产生空位、间隙原子以及由它所组成的各种点缺陷群；③产生位错环和空洞。因为非金属材料是脆性的，所以辐照对力学性质不会产生什么影响，但导热性和光学性能可能变坏。



### 4.1.2 热缺陷浓度的计算

热缺陷是由于热起伏引起的，在热平衡条件下，热缺陷多少仅和晶体所处的温度有关。故在某一温度下，热缺陷的数目可以用热力学中自由焓的最小原理来进行计算，现举肖特基缺陷为例。

设构成完整的单质晶体的原子数 $N$，在温度 $T$(K)时形成 $n$ 个孤立空位，而每个空位的形成能是 $\Delta h_v$。相应这个过程的自由能变化为 $\Delta G$，热焓的变化为 $\Delta H$，熵的变化为 $\Delta S$，则

$$\Delta G=\Delta H-T\Delta S=n\Delta h_v-T\Delta S \tag{4-1}$$

其中熵的变化分为两部分：一部分是由于晶体中产生缺陷所引起的微观状态数的增加而造成的，称组态熵或混合熵 $\Delta S_C$。根据热力学，$\Delta S_C=k_B lnW$，其中 $k_B$ 是波尔兹曼常数；$W$ 是热力学概率，它是指 $n$ 个空位在 $n+N$ 个晶格位置不同分布时排列总数目。即

$$W=C_{n+N}^{n}=\frac{(N+n)!}{N!\ n!} \tag{4-2}$$

另一部分是振动熵 $\Delta S_v$，是由于缺陷产生后引起周围原子振动状态的改变而造成的，它和空位相邻的晶格原子的振动状态有关系。若每个原子振动具有相同频率 $v$，由于热缺陷存在，使和空位相邻原子的振动频率改变成 $v'$，每个空位相邻的原子数是 $Z$，则 $\Delta S_v=k_B Z\ln\frac{v'}{v}$。

$$\Delta G=n\Delta h_v-T(\Delta S_C+n\Delta S_v) \tag{4-3}$$

当平衡时，$\frac{\partial \Delta G}{\partial n}=0$。

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial n}=\Delta h_v-T\Delta S_v+kT\frac{\partial\left[\ln\frac{(N+n)!}{N!\ n!}\right]}{\partial n}=0 \tag{4-4}$$

根据斯特令公式，当 $x>1$，$\ln x!=x\ln x-x$ 或 $\frac{d\ln x!}{dx}=\ln x$，应用于式(4-4)，得到

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial \Delta n}=\Delta h_v - T\Delta S_v + kT\ln\frac{n}{N+n}=0 \tag{4-5}$$

$$\frac{n}{N+n}=\exp\left[\frac{-(\Delta h_v - T\Delta S_v)}{kT}\right]=\exp\left(-\frac{\Delta G_f}{kT}\right) \tag{4-6}$$

当 $n \ll N$，

$$n=N\exp\left(-\frac{\Delta G_f}{kT}\right) \tag{4-7}$$

$\Delta G_f$ 是空穴形成的自由能，其他缺陷也可以得出类似结果，这时 $\Delta G_f$ 就是缺陷形成自由能，在此近似地将其作为不随温度变化的常数看待。

在离子晶体内若考虑正、负离子空位成对出现，此时推导(4－7)时还需考虑正离子空位数 $n_M$ 和负离子空位数 $n_x$。这种情况下，微观状态数由于 $n_M$、$n_x$ 同时出现，根据乘法原理(从概率论得知，两个独立事件同时发生的概率等于每个事件发生概率的乘积)

$$W=W_M \cdot W_X \tag{4-8}$$

将式(4－8)代入式(4－2)，计算可得

$$n=N\exp\left(-\frac{\Delta G_f}{2kT}\right) \tag{4-9}$$

式(4－9)即为热缺陷浓度与温度的关系式，同理弗伦克尔缺陷也推得式(4－9)的结果。在此式中 $n/N$ 表示热缺陷在总结点中所占分数，即热缺陷浓度。$\Delta G_f$ 分别代表空位形成自由能或填隙缺陷形成自由能。式(4－9)表明，热缺陷浓度随温度升高而呈指数增加，热缺陷浓度随缺陷形成自由能升高而下降。当缺陷的生成能不太大，而温度比较高，就有可能产生相当可观的缺陷浓度。

在同一晶体中生成弗伦克尔缺陷与肖特基缺陷的能量往往存在着很大的差别，这样就使得在某种特定的晶体中，某一种缺陷占优势，到目前为止，尚不能对缺陷形成自由能进行精确的计算。然而，形成能的大小和晶体结构、离子极化率等有关，对于具有氯化钠结构的碱金属卤化物，生成一个间隙离子加上一个空位的缺陷形成能需 7～8eV。由此可见在这类离子晶体中，即使温度高达 2000℃，间隙离子缺陷浓度小到难以测量的程度。但在具有萤虫结构的晶体中，有一个比较大的间隙位置，生成间隙离子所需要的能量比较低，如对于 $CaF_2$ 晶体，F 离子生成弗伦克尔缺陷的形成能为 2.8eV，而生成肖特基缺陷的形成能是 5.5eV，因此在这类晶体中，弗伦克尔缺陷是主要的。若干化合物中，缺陷的生成能见表 4－2。

**表 4－2　若干缺陷的生成能**

| 化合物 | 反　　应 | 生成能 $E$/eV | 化合物 | 反　　应 | 生成能 $E$/eV |
|---|---|---|---|---|---|
| AgBr | $Ag_{Ag} \rightarrow Ag_i^{\cdot} + V_{Ag}'$ | 1.1 | $CaF_2$ | $F_F \rightarrow V_F^{\cdot} + F_I'$ | 2.3～2.8 |
| BeO | 无缺陷态 $\Leftrightarrow V_{Be}'' + V^{\cdot\cdot}$ | ～6 | | $Ca_{Ca} \rightarrow V_{Ca}'' + Ca_i^{\cdot\cdot}$ | ～7 |
| MgO | 无缺陷态 $\Leftrightarrow V_{Mg}'' + V_O^{\cdot\cdot}$ | ～6 | | 无缺陷态 $\Leftrightarrow V_{Ca}'' + 2V_F^{\cdot}$ | ～5.5 |
| NaCl | 无缺陷态 $\Leftrightarrow V_{Na}' + V_{Cl}^{\cdot}$ | 2.2～2.4 | $UO_2$ | $O_O \Leftrightarrow V_O^{\cdot\cdot} + O_I''$ | 3.0 |
| LiF | 无缺陷态 $\Leftrightarrow V_{Li}' + V_F^{\cdot}$ | 2.4～2.7 | | $U_U \Leftrightarrow V_U'''' + U_i^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ | ～9.5 |
| CaO | 无缺陷态 $\Leftrightarrow V_{Ca}'' + V_O^{\cdot\cdot}$ | ～6 | | 无缺陷态 $\Leftrightarrow V_U'''' + 2V_O^{\cdot\cdot}$ | ～6.4 |

### 4.1.3　点缺陷化学反应表示法

缺陷化学是将晶体看作稀溶液，将缺陷看成溶质，用热力学的方法研究各种缺陷在一定

条件下的平衡。也就是将缺陷看作是一种化学物质，它们可以参与化学反应或准化学反应，一定条件下，这种反应达到平衡状态。点缺陷是一种热力学可逆缺陷，即它在晶体中的浓度是热力学参数(如温度、压力等)的函数，因此可以用热力学的方法来研究晶体中点缺陷的平衡问题，这就是缺陷化学的理论基础。缺陷化学所研究的对象主要是晶体缺陷中的点缺陷。

为了便于讨论缺陷反应，为各种点缺陷规定了一套符号。在缺陷化学发展史上，很多学者采用过多种不同的符号系统，目前广泛采用 Krŏger－Vink（克罗格-明克）的点缺陷符号(表 4－3)。

在克罗格-明克符号系统中，用一个主要符号来表示缺陷的种类，而用一个下标来表示这个缺陷所在的位置，用一个上标来表示缺陷所带的电荷。如用上标点“•”表示正电荷，用撇“′”表示负电荷，用“×”表示中性。一“′”或一“•”表示一价，两“′”或两“•”表示二价，以此类推。下面以 MX 离子晶体(M 为二价阳离子、X 为二价阴离子子)为例来说明缺陷化学符号的具体表示方法。

**表 4－3　Krŏger－Vink 缺陷符号（以 $M^{2+}X^{2-}$ 为例）**

| 缺陷的类型 | 缺陷符号 | 缺陷的类型 | 缺陷符号 |
|---|---|---|---|
| 间隙阳离子 | $M_i^{\bullet\bullet}$ | $X^{2-}$ 在正常格点上 | $X_X^{\times}$ |
| 间隙阴离子 | $X_i''$ | 自由电子 | $e'$ |
| 阳离子空位 | $V_M''$ | 电子空穴 | $h^{\bullet}$ |
| 阴离子空位 | $V_X^{\bullet\bullet}$ | $F^{3+}$ 在 $M^{2+}$ 的亚晶格上 | $F_M^{\bullet}$ |
| 间隙金属原子 | $M_i^{\times}$ | $F^{+}$ 在 $M^{2+}$ 的亚晶格上 | $F_M'$ |
| 间隙非金属原子 | $X_i^{\times}$ | $F^{2+}$ 在 $M^{2+}$ 的亚晶格上 | $F_M^{\times}$ |
| 金属原子空位 | $V_M^{\times}$ | 错位原子 | $M_X^{\times}$、$X_M^{\times}$ |
| 非金属原子空位 | $V_X^{\times}$ | 缔合中心 | $(V_M V_X)^{\times}$ |
| $M^{2+}$ 在正常格点上 | $M_M^{\times}$ | 无缺陷态 | 0 |



1. 空位

当出现空位时，对于 M 原子空位和 X 原子空位分别用 $V_M^{\times}$ 和 $V_X^{\times}$ 表示，V 表示这种缺陷是空位，下标 M、X 表示空位分别位于 M 和 X 原子的位置上。对于形如 $M^{2+}X^{2-}$ 的离子晶体，$V_M^{\times}$ 的意思是当 $M^{2+}$ 被取走时，两个电子同时被取走，留下一个不带电的 M 原子空位；同样 $V_X^{\times}$ 表示缺了一个 $X^{2-}$，同时增加两个电子，留下一个不带电的 X 原子空位。

2. 间隙原子

当原子 M 和 X 处在间隙位置上，分别用 $M_i^{\times}$ 和 $X_i^{\times}$ 表示。

3. 置换原子

$F_M$ 表示 M 位置上的原子被 F 原子所置换，$S_X$ 表示 X 位置上的原子被 S 原子所置换。

4. 自由电子及电子空穴

在强离子性材料中，通常电子是位于特定的原子位置上，这可以用离子价来表示。但有些情况下，电子可能不位于某一个特定的原子位置上，它们在某种光、电、热的作用下可以在晶体中运动，可用 $e'$ 表示自由电子。同样，不局限于特定位置的电子空穴用 $h^{\bullet}$ 表示。自

由电子和电子空穴都不属于某一个特定位置的原子。

5. 带电缺陷

包括离子空位以及由于不等价离子之间的替代而产生的带电缺陷。

如离子空位 $V_M''$ 和 $V_X^{\cdot\cdot}$，分别表示带二价电荷的正离子和负离子空位。在形如 $M^{2+}X^{2-}$ 的离子晶体中，如果从正常晶格位置上取走一个带正电的 $M^{2+}$，这和取走一个 M 原子相比，少取了两个电子，剩下的空位必伴随着两个过剩电子 $e'$，如果这个过剩电子被局限于空位，这时空位写成 $V_M''$。同样，如果取走一个带负电的 $X^{2-}$，即相当于取走一个 X 原子和两个电子，剩下的那个空位必然伴随着两个正的电子空穴 $h^{\cdot}$，如果这个过剩的正电荷被局限于空位，这时空位写成 $V_X^{\cdot\cdot}$。

不同价离子之间的替代就出现除离子空位以外的又一种带电缺陷。例如高价 $F^{3+}$ 进入 $M^{2+}X^{2-}$ 型晶体，$F^{3+}$ 取代了 $M^{2+}$，因为 $F^{3+}$ 比 $M^{2+}$ 高一价，因此与这个位置应有的电价相比，$F^{3+}$ 高出一个正电荷，所以写成 $F_M^{\cdot}$。如果低价 $F^{+}$ 取代了 $M^{2+}X^{2-}$ 型晶体中的 $M^{2+}$，则写成 $F_M'$，表示 $F^{+}$ 在 $M^{2+}$ 位置上带有一个单位负电荷。

6. 错位原子

当 M 原子被错放在 X 位置上用 $M_X$ 表示，下标总是指晶格中某个特定的原子位置。这种缺陷一般很少出现。同理，X 原子错放在 M 位置上用 $X_M$ 表示。

7. 缔合中心

一个带电的点缺陷也可能与另一个带有相反符号的点缺陷相互缔合成一组或一群，这种缺陷把发生缔合的缺陷放在括号内来表示。例如，$V_M$ 和 $V_X$ 发生缔合，则记为 $(V_MV_X)^{\times}$。在存在肖特基缺陷和弗伦克尔缺陷的晶体中，有效电荷符号相反的点缺陷之间存在着一种库仑力，当它们靠得足够近时，在库仑力作用下，就会产生一种缔合作用。



### 4.1.4 点缺陷反应方程

在写点缺陷反应方程式时，也与化学反应式一样，必须遵守一些基本原则。

1. 晶格数保持正确比例

在化合物 $M_aX_b$ 中，M 位置的数目必须永远与 X 位置的数目成一个正确的比例。只要保持比例不变，每一种类型的位置总数可以改变。如果在实际晶体中，M 与 X 的比例不符合原有的位置比例关系，表明晶体中存在缺陷。例如 $TiO_2$ 在还原气氛下形成 $TiO_{2-x}$，此时在晶体中生成氧空位，因而 Ti 与氧之比由原来 1∶2 变为 1∶(2−$x$)。

2. 位置增殖

当缺陷发生变化时，有可能引入 M 空位 $V_M$，也有可能把 $V_M$ 消除。当引入空位或消除空位时，相当于增加或减少 M 的点阵位置数。但发生这种变化时，要服从位置关系。能引起位置增殖的缺陷有 $V_M$、$V_X$、$M_M$、$M_X$、$X_M$、$X_X$ 等，不发生位置增殖的缺陷有 $e'$、$h^{\cdot}$、$M_i$、$X_i$ 等。例如，发生肖特基缺陷时，晶格中原子迁移到晶体表面，在晶体内留下空位，增加了位置的数目。当表面原子迁移到晶体内部填补空位时，减少了位置的数目。在离子晶体中这种增殖是成对出现的，因此它是服从位置关系的。

3. 质量平衡

与化学反应方程式相同，缺陷反应方程式两边应保持物质质量的守恒。需要注意的是缺

陷符号的右下标表示缺陷所在的位置，对质量平衡无影响。如 $V_M$为 M 位置上的空位，它不存在质量。

4. 电荷守恒

缺陷反应式两边的有效电荷数必须相等。电中性的条件要求缺陷反应式两边必须具有相同数目的总有效电荷，但不必等于零。

对于每一个缺陷反应均可以按照质量作用定律写出平衡常数的表达式。通常以［ ］表示某缺陷的浓度，其中［$e'$］可以简记为 $n$、［$h^\cdot$］可以简记为 $p$。在分析材料中缺陷机构与缺陷浓度受外部条件(例如气氛、温度、掺杂、辐照等)影响时，除以上知识外还要应用更深入的知识。

### 4.1.5 材料缺陷化学处理方法

在对某材料进行缺陷化学研究时，需要应用全部缺陷化学的基本知识以及有关的实验数据。下面以具有空位的固体 M 为例，说明材料缺陷化学的一般处理方法。

具有空位的固体 M 在一定的温度下所存在的各种缺陷反应及其平衡常数 K 的表达式如下所示：

$$
\begin{cases}
O \Leftrightarrow e' + h^\cdot, \; K_i = np & (4-10) \\
O \Leftrightarrow V_M^X, \; K_V = V_M^X & (4-11) \\
V_M^X \Leftrightarrow V'_M + h^\cdot, \; K_2 = p[V'_M] & (4-12) \\
V'_M \Leftrightarrow V''_M + h^\cdot, \; K_3 = p[V''_M]/[V'_M] & (4-13) \\
F(g) \Leftrightarrow F_M^X, \; K_F = [F_M^X]/p_F & (4-14) \\
F_M^X \Leftrightarrow F_M^\cdot + e', \; K_f = \dfrac{n[F_M^\cdot]}{[F_M^X]} = \dfrac{n[F_M^\cdot]}{K_F p_F} & (4-15) \\
n + [V'_M] + 2V''_M \Leftrightarrow p + [F_M^\cdot]，\text{电中性条件} & (4-16)
\end{cases}
$$

上列式中，$n$ 与 $p$ 分别表示电子与空穴的浓度。对上列的方程组采用 Brouwer 近似处理，以表征各种缺陷浓度随气氛 $F(g)$的分压 $p_F$ 变化的特点。这种方法的基本特点为：在不同范围的 $F(g)$分压区，选择占优势的荷负电及荷正电的缺陷浓度项各一项，构成近似的电中性条件，以求出各缺陷浓度项与 $F(g)$分压的关系。本例可以讨论如下：

第Ⅰ区，假定 $F(g)$的分压 $p_F$ 很低。

此时对于带正电类的缺陷浓度作一比较，［$F_M^\cdot$］相对地较小，而 $p$(即［$h^\cdot$］)相对地较大，后者的禁带宽度较前者的溶解热为小。由式(4－12)与式(4－13)可得［$V'_M$］$=K_2p^{-1}$与［$V''_M$］$=K_2K_3p^{-2}$，鉴于 $p$ 相对地较大，则与［$V'_M$］与［$V''_M$］相对地就较小了，带负电的缺陷浓度项以 $n$ 为较大。因此，电中性条件式(4－16)可以近似写作

$$n \approx p \tag{4-17}$$

将式(4－17)代入式(4－10)，可以得到

$$K_i = n^2 = p^2$$

即

$$n = p = K_i^{1/2} \tag{4-18}$$

由式(4－12)与式(4－18)可以得到

$$K_2 = p[V'_M] = K_i^{1/2}[V'_M]$$

即

$$[V'_M] = K_2 K_i^{-1/2} \tag{4-19}$$

由式(4－13)、式(4－18)及式(4－19)可以得到

$$[V''_M]=K_2K_3K_i^{-1} \tag{4-20}$$

由式(4－14)可以得到

$$[F_M^X]=K_Fp_F \tag{4-21}$$

由式(4－15)与式(4－18)可以得到

$$[F_M^{\cdot}]=K_fK_i^{-1/2}K_Fp_F \tag{4-22}$$

第Ⅱ区，假定F(g)的分压有所增大。

由第Ⅰ区过渡到第Ⅱ区后，$[F_M^{\cdot}]$就相应地增大，而$p$则相对地减小，出现了$[F_M^{\cdot}]$在带正电类的缺陷浓度项中占据优势的情形。对于带负电类的缺陷浓度项分别有$n=K_ip^{-1}$、$[V'_M]=K_2p^{-1}$及$[V''_M]=K_2K_3p^{-2}$。假定$K_i>K_2$、$K_3$，则带负电的缺陷浓度项仍以n为较大。于是，电中性条件式(4－16)可以近似写作

$$n\approx[F_M^{\cdot}] \tag{4-23}$$

由式(4－15)与式(4－23)可以得到

$$n=[F_M^{\cdot}]=K_f^{1/2}(K_Fp_F)^{1/2} \tag{4-24}$$

由式(4－14)可以得到

$$[F_M^X]=K_Fp_F \tag{4-25}$$

由式(4－10)与式(4－25)可以得到

$$p=K_iK_f^{-1/2}(K_Fp_F)^{-1/2} \tag{4-26}$$

由式(4－12)与式(4－26)可以得到

$$[V'_M]=K_2K_i^{-1}K_f^{1/2}(K_Fp_F)^{1/2} \tag{4-27}$$

由式(4－13)、式(4－26)及式(4－27)可以得到

$$[V''_M]=K_2K_3K_i^{-2}K_f(K_Fp_F) \tag{4-28}$$

第Ⅲ区，假定F(g)的分压很高。

此时对于带正电类的缺陷浓度项，出现了$[F_M^{\cdot}]$很大的情形，而$p$却相对地很低。对于带负电类的缺陷浓度项，便出现了$[V''_M]$占优势的情形。因此，电中性条件式(4－16)可以近似写作

$$2[V''_M]\approx[F_M^{\cdot}] \tag{4-29}$$

由式(4－10)、式(4－12)、式(4－13)与式(4－15)可以得到

$$[V''_M]=K_2K_3K_i^{-2}n^2 \tag{4-30}$$

$$n=K_f[F_M^{\cdot}]^{-1}K_Fp_F \tag{4-31}$$

由上列三个式子可以求得

$$\left.\begin{aligned}&[V''_M]=\left(\frac{1}{4}K_2K_3K_i^{-2}K_f^2\right)^{1/2}(K_Fp_F)^{2/3}\\&\text{简记为}\quad[V''_M]=K_C(K_Fp_F)^{2/3}\end{aligned}\right\} \tag{4-32}$$

$$[F_M^{\cdot}]=2K_C(K_Fp_F)^{2/3} \tag{4-33}$$

$$\left.\begin{aligned}&n=K_f(2K_C)^{-1}(K_Fp_F)^{1/3}\\&\text{简记为}\ n=K_n(K_Fp_F)^{1/3}\end{aligned}\right\} \tag{4-34}$$

由式(4－10)与式(4－34)可以得到

$$p=K_iK_n^{-1}(K_Fp_F)^{-1/3} \tag{4-35}$$

由式(4-13)、式(4-32)与式(4-35)可以得到

$$[V'_M]=K_i(K_3K_n)^{-1}K_C(K_Fp_F)^{1/3} \tag{4-36}$$

将以上所求得的各个缺陷浓度项与 $F(g)$ 分压的对数关系式用图 4.4 表示。这类图通常可以称为 Brouwer 图。

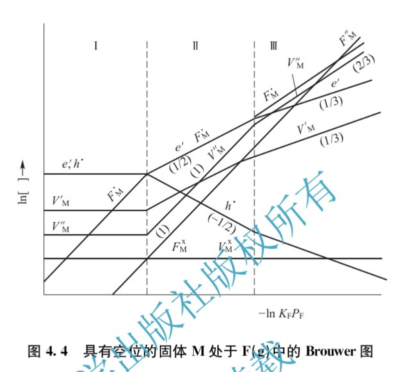



图 4.4 具有空位的固体 M 处于 F(g)中的 Brouwer 图



## 4.2 固 溶 体

含有外来杂质原子的晶体称为固体溶液，简称固溶体。固体溶液普遍存在于无机固体材料中，材料的物理化学性质随着固溶程度的不同在一个较大的范围内变化。现代材料研究经常采用生成固溶体来提高和改善材料性能，固溶体在无机固体材料中所占比重很大，因此需要了解固溶体的基本知识和变化规律。

### 4.2.1 固溶体的概念和分类

固溶体是由两种或两种以上组分，在固态条件下相互溶解而成的。一般将组分含量高的称为溶剂，组分含量低的称为溶质。它可以在晶体生长过程中进行，也可以在从溶液或熔体中析晶时形成，还可以通过烧结过程由原子扩散而形成。固溶体的特征是杂质进入主体晶体结构中，不引起晶体类型和结构基本特征的改变，不生成新的化合物。

固溶体、机械混合物和化合物三者之间是有本质区别的，表 4-4 列出固溶体、化合物和机械混合物三者之间的区别。若晶体 A、B 形成固溶体，A 和 B 之间以原子尺度混合成为单相均匀晶态物质。机械混合物 AB 是 A 和 B 以颗粒态混合，A 和 B 分别保持本身原有的结构和性能，AB 混合物不是均匀的单相而是两相或多相。若 A 和 B 形成化合物 $A_mB_n$，A∶B=$m$∶$n$ 有固定的比例，$A_mB_n$ 化合物的结构不同于 A 和 B。若 AC 与 BC 两种晶体形成固溶体($A_xB_{1-x}$)C，A 与 B 可以任意比例混合，$x$=0～1 范围内变动，该固溶体的结构仍与主晶相 AC 相同。

**表 4-4　固溶体、化合物和机械混合物的比较**

| 比较项 | 固溶体 | 化合物 | 机械混合物 |
|---|---|---|---|
| 形成方式 | 掺杂　溶解 | 化学反应 | 机械混合 |
| 反应式 | $AO \xrightarrow{B_2O_3} 2A_B' + V_O^{\cdot\cdot} + 2O_O$ | $AO+B_2O_3 \rightarrow AB_2O_4$ | $AO+B_2O_3$均匀混合 |
| 化学组成 | $B_{2-x}A_xO_{3-\frac{x}{2}}(x=0\sim2)$ | $AB_2O_4$ | $AO+B_2O_3$ |
| 混合尺度 | 原子(离子)尺度 | 原子(离子)尺度 | 晶体颗粒状态 |
| 结构 | 与相同 | 型结构 | 结构+结构 |
| 相组成 | 均匀单相 | 单相 | 两相有界面 |

从不同的角度考虑，固溶体有两种分类的方法。

(1) 按杂质原子在固溶体中的位置，可以分为取代(置换)型固溶体和填隙型固溶体。

取代(置换)型固溶体：指杂质原子进入晶体中正常格点位置所生成的固溶体，在无机固体材料中所形成的固溶体绝大多数都属这种类型。对氧化物主要发生在金属离子位置上的置换，如 MgO-CoO、MgO-CaO、$PbZrO_3$-$PbTiO_3$、$Al_2O_3$-$Cr_2O_3$ 等都属于此类。MgO 和 O 都是 NaCl 型结构，$Mg^{2+}$ 半径为 0.066nm，$Co^{2+}$ 为 0.072nm，这两种晶体因为结构相同，离子半径差不多，MgO 中的 $Mg^{2+}$ 位置可以无限制地被 $Co^{2+}$ 占据，生成无限互溶的置换型固溶体。

填隙型固溶体：指杂质原子进入溶剂晶格中的间隙位置所形成的固溶体。一般碳化物晶体就是这样。在无机固体材料中，填隙原子一般处在阴离子或阴离子团所形成的间隙中。

(2) 按杂质原子在固溶体中的溶解度，可以分为无限固溶体和有限固溶体。

无限固溶体：溶质和溶剂两种晶体可以按任意比例无限制地相互溶解，就像水与乙醇可用任意比例混合均能获得均一的溶液一样。例如在 MgO 和 NiO 生成的固溶体中，MgO 和 NiO 各自都可当作为溶质也可当作溶剂，如果把 MgO 当作溶剂，而 MgO 中的 Mg 可以被 Ni 部分或完全取代，它们的分子式可以写成 $(Mg_xNi_{1-x})O$，其中 $x=0\sim1$。当 $PbTiO_3$ 与 $PbZrO_3$ 生成固溶体时，结构中的 $PbTiO_3$ 中的 Ti 也可以全部被 Zr 取代，也是无限互溶的固溶体，分子式可以写成 $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$，$x=0\sim1$ 连续变化。所以无限固溶体又称为连续固溶体或完全互溶固溶体。

有限固溶体：如果杂质原子在固溶体中的溶解度是有限的，存在一个溶解度极限，那么这样的固溶体就是有限固溶体，也可称不连续固溶体或部分互溶固溶体。如果两种晶体结构不同或相互取代的离子半径差别较大，只能生成这种固溶体。例如 MgO-CaO 系统，虽然二者都是 NaCl 结构，但离子半径相差较大，$Mg^{2+}$ 的半径为 0.072nm，$Ca^{2+}$ 为 0.100nm，取代只能到一定限度，故生成有限固溶体。

图 4.5 表示集中了固溶体的典型结构。

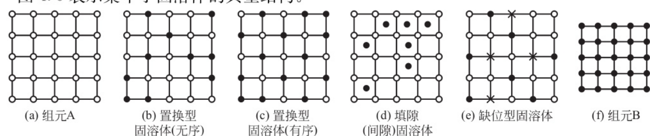



**图 4.5　固溶体的典型结构示意图**

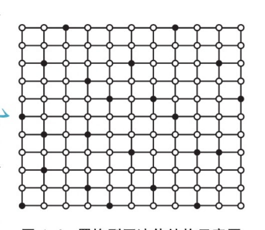
### 4.2.2 固溶体生成的热力学观点

从表面上看，固溶体是一个均匀的单相，但固溶体是归为一种缺陷形式，对主成分来说，取代进去的那部分总是一种与原来不一样的物质。它们无论是从离子(或原子)的电子组态、大小、极化能力甚至价态等都和原来的不一样。因而，它与周围离子之间的相互作用，也和原来的不同。当两种晶体混合，在一定的热力学条件下(在指定的温度、压力等)是仍然保持原来两种物质不变还是生成固溶体，或者是生成化合物(那一种化合物)？都要看这些相应物质中在所规定的条件下，何者的自由焓最低而定。

对凝聚系统，因体积变化可以忽略，故自由焓可表示为$G=U-TS$。此处$U$主要决定于结构能，熵是表征结构的无规则度。如果有一种杂质原子(离子)加入系统中，使结构能大大增加，则生成固溶体必然不稳定，因而仍保留原来的两种晶体。反之，若加入杂质原子(离子)后大大降低了结构能，则会出现一种新的化合物。若加入后结构能变化不大，但由于无规则分布使熵增加，则总的效应是生成固溶体而使自由焓下降，那么这种状态应是稳定的。

### 4.2.3 置换型固溶体

溶质离子置换溶剂中的一些溶剂离子所形成固溶体称之为置换型固溶体。图4.6是置换型固溶体结构示意，图中白球代表溶剂离子，黑球代表溶质离子。


图4.6 置换型固溶体结构示意图

在天然矿物方镁石中(MgO)常常含有相当数量的NiO或FeO，$Ni^{2+}$或$Fe^{2+}$离子置换晶体中$Mg^{2+}$离子，生成连续固溶体，晶体组成可写成$(Mg_{1-x}Ni_x)O$。能生成连续固溶体的还有$Al_2O_3$-$Cr_2O_3$，$ThO_2$-$UO_2$，$PbTiO_3$-$PbZrO_3$，钠长石和钾长石等。另外像MgO和$Al_2O_3$、MgO和CaO、$ZrO_2$和CaO等，生成置换量有限的有限固溶体。



在任何晶体中，外来杂质原子都可能有一些溶解度。影响置换型固溶体的溶解度是什么因素，程度如何，已有若干经验规律。Hume-Rothery提出一个规则，认为生成无限互溶固溶体必须符合如下条件：①两种原子的大小相差小于15%；②原子价相同；③晶体结构相同；④电负性相差不多。如果不符合以上条件，只能生成有限固溶体或不生成固溶体，现分述如下：

1. 离子尺寸因素

在置换型固溶体中，离子的大小对形成连续或有限置换型固溶体有直接的影响。从晶体稳定的观点看，相互替代的离子尺寸愈相近，则固溶体愈稳定。若以$r_1$和$r_2$分别代表半径大和半径小的溶剂或溶质离子的半径，经验证明一般规律如下：

$$\left|\frac{r_1-r_2}{r_1}\right|<15\% \tag{4-37}$$

当符合式(4-37)时，溶质和溶剂之间有可能形成连续固溶体，这一规律被称为15%规律，它是生成具有广大固溶度的固溶体的必要条件，但不是充分条件。若此值在15%～30%之间时，可以形成有限置换型固溶体，而此值>30%时，不能形成固溶体。

15%规律的理由何在呢？这是一个很有意义的问题。林德门(Linde-mann)观察到，当

热振动的振幅达到原子之间距离的15%左右时，许多固体就发生熔化。事实上，大多数固体膨胀到10%左右时发生熔化。因此这说明，当键的长度变化到10%～15%时，大多数的晶体变成不稳定，这和15%规律有共同之处。固溶体的生成也就是杂质原子的引入，当杂质原子的引入，使得原子间间距的变化达到15%时，原有的结构变成不稳定，这就引起了分离，产生新相。在这里，15%规律从晶体结构上得到了解释。

15%规律并不是十分严格的，还应考虑与具体的结构有关。在 $PbTiO_3-PbZrO_3$ 系统中，生成连续固溶体。$PbTiO_3$ 和 $PbZrO_3$ 都是 $ABO_3$ 型的钙钛矿型结构。$Ti^{4+}$(0.061nm)和 $Zr^{4+}$(0.072nm)都在B位，占据氧八面体间隙。离子半径之差为15.28%，根据15%的原则，已不符合，但仍然生成连续固溶体，这与 $ABO_3$ 型的钙钛矿型结构有关。

2. 离子电价因素

只有离子价相同或离子价总和相等时才能生成连续置换型固溶体。如前面已列举的 $MgO-NiO$、$Al_2O_3-Cr_2O_3$ 等都是单一离子电价相互取代以后形成连续固溶体。如果取代离子价不同，则要求用两种以上不同离子组合起来，满足电中性取代的条件也能生成连续固溶体。典型的实例有天然矿物如钙长石 $Ca[Al_2Si_2O_8]$ 和钠长石 $Na[AlSi_3O_8]$ 所形成连续固溶体，其中一个 $Al^{3+}$ 离子代替一个 $Si^{4+}$ 离子，同时有一个 $Ca^{2+}$ 离子取代一个 $Na^+$ 离子，即 $Ca^{2+}+Al^{3+} \Leftrightarrow Na^{+}+Si^{4+}$，使结构内总的电中性得到满足。又如 $PbZrO_3$ 和 $PbTiO_3$ 是 $ABO_3$ 型钙钛矿结构，可以用众多离子价相等而半径相差不大的离子去取代A位上的Pb或B位上的Zr、Ti，从而制备一系列具有不同性能的复合钙钛矿型压电陶瓷材料。例如 $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3-PbZrO_3$ 是发生在B位取代的铌铁酸铅和锆酸铅，$Fe^{3+}+Nb^{5+} \Leftrightarrow 2Zr^{4+}$ 满足电中性要求。A位替代如 $(Na_{1/2}Bi_{1/2})TiO_3-PbTiO_3$。

3. 晶体结构因素

能否形成连续固溶体，晶体结构类型是十分重要的。在下列二元系统中，$MgO-NiO$、$Al_2O_3-Cr_2O_3$、$Mg_2SiO_4-Fe_2SiO_4$、$ThO_2-UO_2$ 等，都能形成连续固溶体，其主要原因之一是这些二元系统中两个组分具有相同的晶体结构类型。又如 $PbZrO_3-PbTiO_3$ 系统中，$Zr^{4+}$ 与 $Ti^{4+}$ 计算半径之差，$r_{Zr^{4+}}=0.072nm$，$r_{Ti^{4+}}=0.072nm$。$(0.072-0.061)/0.072=15.28\%>15\%$，但由于相变温度以上，任何锆钛比下，立方晶系的结构是稳定的，虽然半径之差略大于15%，但它们之间仍能形成连续置换型固溶体 $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$。

又如 $Fe_2O_3$ 和 $Al_2O_3$ 两者的半径差计算为18.4%，虽然它们都有刚玉型结构，但它们也只能形成有限置换型固溶体。但是在复杂构造的石榴子石 $Ca_3Al_2(SiO_4)_3$ 和 $Ca_3Fe_2(SiO_4)_3$ 中，它们的晶胞比氧化物大八倍，对离子半径差的宽容性就提高，因而在柘榴子石中的 $Fe^{3+}$ 和 $Al^{3+}$ 能连续置换。

4. 场强因素

在无机化合物中，场强用 $Z/d^2$ 来表示。这里 $Z$ 是正离子的价数，$d$ 是原子之间的距离，即正、负离子半径之和，场强是一个库仑场。1642年弟特杰尔(Dietzel)指出，在二元系统中，中间化合物的数目与场强之差成正比，这就是弟特杰尔关系(Dietzel's Correlation)。这里场强之差是指构成二元系两种正离子的场强之差，用 $\Delta(Z/d^2)$ 表示。显然，当 $\Delta(Z/d^2)=0$ 时，固溶度有一个最大值，即生成完全固溶的固溶体。当 $\Delta(Z/d^2)<10\%$ 时，产生完全互溶或具有大的固溶度的区域。当 $\Delta(Z/d^2)$ 增大时，生成简单的具有一个低共熔点的二元系，场强差进一步增大就出现不一致熔化合物，场强差再变大，就产生具有两个低共熔点的中间

化合物系统。当差别很大时，就生成许多中间化合物。在二元系统中，当 $\Delta(Z/d^2)>0.4$ 时，就不会生成固溶体。当 $0.5\leqslant\Delta(Z/d^2)\leqslant1.0$ 时，氧化物系统中普遍地产生液体的不混溶性。图 4.7 表示氧化物系统的场强差与化合物数目的实验结果的关系。证明场强差大，导致生成化合物的数目增多，例如在 $CaO-Al_2O_3$ 系统中，有着五个中间化合物，其中有三个是一致熔的。

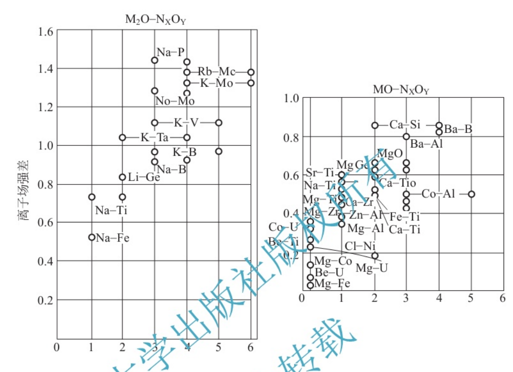



图 4.7 氧化物系统中正离子的离子场强差与生成的化合物数目的关系



类似的原理也适用于硅酸盐三元系统，场强差根据除了 Si 以外的两个其他正离子进行计算，当 $\Delta(Z/d^2)$ 小于 0.05～0.07 时，不生成化合物，而当 $\Delta(Z/d^2)$ 处于 0.7 和 0.8 之间时，生成三个或四个化合物。

5. 电负性因素

通常以电负性因素来衡量化学亲和力，两元素的电负性相差越大，则它们之间的化学亲和力越强，生成的化合物越稳定，越倾向于生成化合物而不利于形成固溶体；反之，电负性相近的元素，有利于固溶体的生成。

达肯(Darken)和久亚雷(Gurry)1653 年把电负性和离子半径作为坐标作出一张图：取溶质原子与溶剂原子的半径之差为±15%椭圆的一个轴，电负性差±0.4 为椭圆的另一个轴，画一椭圆形。发现在这个椭圆之内的系统，65%是具有广大的固溶度的，椭圆之外的有 85%的系统，固溶度小于 5%。因此，电负性之差小于±0.4 是溶解大小的一个边界。但与 15%规律相比，离子尺寸的影响要大得多，因为在尺寸之差大于 15%的系统中，有 90%是不生成固溶体的。

6. 温度和压力因素

作为外因，温度对固溶体的形成有着明显的影响。一般说。温度升高有利于固溶体的形成，例如：钾长石 $K[AlSi_3O_8]$ 和钠长石 $Na[AlSi_3O_8]$ 在高温下可以互相混溶，但温度降低时，固溶体处于不稳定状态，而造成组分脱溶形成两相，生成条纹长石。

压力的作用与温度相反，当压力增加时，不利于固溶体的生成，主要是压力增加，热焓增大，使固溶体处于不稳定状态。

在外界条件(温度、压力等)一定的情况下，对于氧化物系统，影响固溶度的最主要的因素应是离子半径大小、晶体结构类型和电价。但这些影响因素，有时并不是同时起作用，在某些条件下，有的因素会起主要作用，有的则不起主要作用。另一方面，各种影响因素，彼此都不是孤立的，能否形成固溶体是这些影响因素共同作用的结果。

### 4.2.4　置换型固溶体中的“补偿缺陷”

置换型固溶体可以有等价置换和不等价置换之分，在不等价置换的固溶体中，为了保持晶体的电中性，必然会在晶体结构中产生“组分缺陷”。即在原来结构的结点位置产生空位，也可能在原来没有结点的位置嵌入新的质点。这种组分缺陷与热缺陷是不同的。热缺陷浓度是温度的函数，在晶体中具有普遍意义。而“组分缺陷”仅发生在不等价置换固溶体中，其缺陷浓度取决于掺杂量(溶质数量)和固溶度。不等价离子化合物之间只能形成有限置换型固溶体，由于它们的晶格类型及电价均不同，因此它们之间的固溶度一般仅百分之几。

现在以焰熔法制备尖晶石单晶为例，用 $MgO$ 与 $Al_2O_3$ 熔融拉制镁铝尖晶石单晶往往得不到纯尖晶石，而生成“富铝尖晶石”，即形成 $MgAl_2O_4-Al_2O_3$ 系统，氧化铝的一种变体 $\gamma-Al_2O_3$ 和尖晶石的结构相似，此时尖晶石中 $MgO:Al_2O_3\neq1:1$，$Al_2O_3$ 比例大于 1 即“富铝”，这种固溶体缺陷的生成，可以看作 $Al^{3+}$ 进入了 $MgAl_2O_4$ 晶格占据 $Mg^{2+}$ 位置而产生了镁空位。由于尖晶石与 $Al_2O_3$ 形成固溶体时存在如下缺陷反应式：

$$4Al_2O_3\xrightarrow{MgAl_2O_4}2Al_{Mg}^{\cdot}+V_{Mg}''+6Al_{Al}+12O_O \tag{4-38}$$

相当于

$$Al_2O_3\xrightarrow{MgAl_2O_4}2Al_{Mg}^{\cdot}+V_{Mg}''+3O_O \tag{4-39}$$

$$2Al^{3+}\rightarrow 2Al_{Mg}^{\cdot}+V_{Mg}'' \tag{4-40}$$

为保持晶体电中性，结构中出现镁离子空位。如果把 $Al_2O_3$ 的化学式改写为尖晶石形式，则应为 $Al_{8/3}O_4=Al_{2/3}Al_2O_4$。可以将富铝尖晶石固溶体的化学式表示为 $[Mg_{1-x}(V_{Mg})_{\frac{x}{3}}Al_{\frac{2}{3}x}]Al_2O_4$ 或写作 $[Mg_{1-x}Al_{\frac{2}{3}x}]Al_2O_4$。当 $x=0$ 时，上式即为尖晶石 $MgAl_2O_4$；若 $x=1$，$Al_{2/3}Al_2O_4$ 即为 $\alpha-Al_2O_3$；若 $x=0.3$，$(Mg_{0.7}Al_{0.2})Al_2O_4$，这时结构中阳离子空位占全部阳离子 0.1/3.0=1/30，即每 30 个阳离子位置中有一个是空位。类似这种固溶的情况还有 $MgCl_2$ 固溶到 LiCl 中、$Fe_2O_3$ 固溶到 FeO 中及 $CaCl_2$ 固溶到 KCl 中。

不等价置换固溶体中，还可以出现阴离子空位。如引例中介绍的稳定型二氧化锆陶瓷，纯的氧化锆 $ZrO_2$ 在 1000℃左右由单斜转变为四方结构，并伴随着一个异常的热膨胀，容易使纯的 $ZrO_2$ 制品开裂，当添加百分之几到百分之十几的 CaO 到 $ZrO_2$ 中时，就可以生成立方氧化锆，或立方氧化锆与单斜氧化锆的混合物。CaO 添加到 $ZrO_2$ 之中，$Ca^{2+}$ 占据 $Zr^{4+}$ 的位置，由于价数不等，产生了氧空位以保持晶体的电中性，它也只是有限的固溶体，但固溶区域相当大，生成固溶体的缺陷反应可表示为：

$$CaO\xrightarrow{ZrO_2}Ca_{Zr}''+V_O^{\cdot\cdot}+O_O \tag{4-41}$$

此外，不等价置换还可以形成阳离子或阴离子填隙等情况，现将不等价置换固溶体中，可能出现的六种“组分缺陷”归纳如下：

| 不等价置换 | 补偿缺陷 | 实例 |
| --- | --- | --- |
| 高价置换低价产生带有效正电荷的杂质缺陷、补偿缺陷带负电荷 | 阳离子空位补偿 | $Al_2O_3 \xrightarrow{MgO} 2Al_{Mg}^{\cdot} + V_{Mg}'' + 3O_O^X$ |
| | 阳离子填隙补偿 | $Al_2O_3 \xrightarrow{MgO} 2Al_{Mg}^{\cdot} + O_i'' + 2O_O^X$ |
| | 自由电子补偿 | $La_2O_3 + 2TiO_2 \xrightarrow{BaTiO_3} 2La_{Ba}^{\cdot} + 2e' + 2Ti_{Ti}^X + 6O_O^X + O_2\uparrow$ |
| 低价置换高价产生带有效负电荷的杂质缺陷、补偿缺陷带正电荷 | 阴离子空位补偿 | $CaO \xrightarrow{ZrO_2} Ca_{Zr}'' + V_O^{\cdot\cdot} + O_O^X$ |
| | 阳离子填隙补偿 | $2CaO \xrightarrow{ZrO_2} Ca_{Zr}'' + Ca_i^{\cdot\cdot} + 2O_O^X$ |
| | 空穴补偿 | $Li_2O + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{NiO} 2Li_{Ni}' + 2h^{\cdot} + 2O_O^X$ |

具体的系统中，究竟出现哪一种“组分缺陷”，与固溶体生成时的热力学条件即温度、气氛有关。阴离子进入间隙位置一般较少，因为阴离子半径大，形成填隙会使晶体内能增大而不稳定，但萤石结构是个例外。补偿缺陷的形式一般必须通过实验测定来确证。

### 4.2.5 间隙型固溶体

若杂质原子比较小，它们能进入晶格的间隙位置内，这样形成的固溶体称为间隙型固溶体。影响形成间隙固溶体的因素如下：

(1) 外来杂质的半径和主晶格结构对间隙固溶体的形成影响甚大。一般，溶质原子的半径小和溶剂晶格结构空隙大容易形成间隙型固溶体。例如面心立方格子结构的 MgO，只有四面体空隙可以利用；而在 $TiO_2$ 晶格中还有八面体空隙可以利用；在 $CaF_2$ 型结构中则有配位数为 8 的较大空隙存在；再如架状硅酸盐片沸石结构中的空隙就更大。所以在以上这几类晶体中形成间隙型固溶体的次序必然是片沸石$>CaF_2>TiO_2>MgO$。

(2) 外来杂质进入主晶格中，必须要引入一些电荷，以保持整体电中性。一般可以通过形成空位，复合阳离子置换和改变电子云结构来达到。例如硅酸盐结构中嵌入 $Be^{2+}$、$Li^{+}$ 等离子时，正电荷的增加往往被结构中 $Al^{3+}$ 替代 $Si^{4+}$ 平衡。$Be^{2+} + 2Al^{3+} \Leftrightarrow 2Si^{4+}$。

现举常见的填隙型固溶体实例：

(1) 阳离子填隙：当 CaO 加入 $ZrO_2$ 中，当 CaO 加入量小于 0.15 时，在 1800℃高温下发生下列反应：

$$2CaO \xrightarrow{ZrO_2} Ca_{Zr}'' + Ca_i^{\cdot\cdot} + 2O_O$$

(2) 阴离子填隙：将 $YF_3$ 加入到 $CaF_2$ 中，形成$(Ca_{1-x}Y_x)F_{2+x}$固溶体，其缺陷反应式为：

$$YF_3 \xrightarrow{CaF_2} Y_{Ca}^{\cdot} + F_i' + 2F_F$$

间隙固溶体的生成，一般都使晶格常数增大，但当增大到一定程度时，将产生分解，使固溶体不稳定。溶质质点溶入越多，结构越不稳定，因此间隙固溶体只能是有限固溶体，不可能是连续固溶体。间隙式固溶体在无机非金属固体材料中是不普遍的。

### 4.2.6 固溶体的性质

固体溶液中杂质原子的进入使原有晶体的性质发生了很大变化，为新材料的来源开辟了广大的领域，了解固溶体的性质具有重要意义。

1. 卫格定律(Vegar's law)与雷特指定律(Retge's law)

固溶体对材料的影响，首先反映为晶胞参数的变化，固溶体的晶胞尺寸随其组成而连续

变化，对于立方结构的晶体，晶胞参数与固溶体组成的关系可以表示为

$$(a_{ss})^n=(a_1)^n c_1+(a_2)^n c_2 \tag{4-42}$$

式中，$a_{ss}$、$a_1$、$a_2$ 为固溶体、溶质、溶剂的晶胞参数；$c_1$、$c_2$ 为溶质、溶剂的浓度；$n$ 为描述变化程度的一个任意幂。

要确定 $n$ 值，需要精确的实验。当 $n=1$ 时，式(4－42)就变成

$$a_{ss}=a_1 c_1+a_2 c_2 \tag{4-43}$$

这个公式就是卫格定律的表达式，它表示晶格常数与杂质的浓度及晶格常数的乘积呈线性关系。由于 $a_1$ 和 $a_2$ 之差大于 15%，就很难生成固溶体，所以通常在固溶体中 $a_1$ 和 $a_2$ 相差不大。

但在 KCl－KBr 系统中，是阴离子的体积的加和性关系，而不是晶格常数的加和性关系。即

$$(a_{ss})^3=(a_1)^3 c_1+(a_2)^3 c_2 \tag{4-44}$$

这就是雷特格定律的表达式。在 $ZrTiO_4-SnO_2\cdot TiO_2$ 系统中，Sn 进入单斜 $ZrTiO_4$ 中生成固溶体$(Zr_{1-x}Sn_x)TiO_4$，固溶体的晶胞体积与 $x$ 值呈线性关系。利用组成与晶格常数的这种关系，如果预先作出$(Zr_{1-x}Sn_x)TiO_4$ 曲线，就可以用来对未知组成的固溶体进行定量分析。只要用 X 射线对样品进行分析测定其晶格常数，即可确定组成。此外在不同结构中晶格常数不呈加和性，因此从转折点上可明确相变边界。



2. 活化晶格，促进烧结

物质间形成固溶体时，晶格结构有一定的畸变而处于高能量的活化状态，活化了晶格，从而促进扩散、固相反应、烧结等过程的进行。

$Al_2O_3$ 陶瓷是使用非常广泛的一种陶瓷，其熔点高达 2050℃，很难烧结。形成固溶体后则可大大降低烧结温度。加入 3%$Cr_2O_3$ 形成置换型固溶体，可在 1860℃烧结；加入 1%～2% $TiO_2$，形成缺位固溶体，只需在 1600℃即可烧结致密化。

$Si_3N_4$ 因其为共价化合物，很难烧结。然而 β－$Si_3N_4$ 与 $Al_2O_3$ 在 1700℃可以固溶形成置换固溶体，即生成 $Si_{5-0.5x}Al_{0.67x}N_{8-x}$，晶胞中被氧取代的数目最大值为 6，此材料即为塞龙材料，其烧结性能好，且具有很高的机械强度。详见本章扩展阅读。

3. 稳定晶格，阻止某些晶型转变

形成固溶体往往还能阻止某些晶型转变的发生，有稳定晶格的作用。①4.2.4 节中稳定化 $ZrO_2$ 的例子。②在水泥生产中为阻止熟料中的 β－$C_2S$ 向 γ－$C_2S$ 转化，常加入少量 $P_2O_5$、$Cr_2O_3$ 等氧化物作为稳定剂，这些氧化物和 β－$C_2S$ 形成固溶体，以阻止其向 γ－$C_2S$ 转变。

4. 催化剂

汽车或燃烧器尾气净化，以往使用贵重金属和氧化物作催化剂均存在一定的问题。氧化物催化剂虽然价廉，但只能消除有害气体中的还原性气体，而贵重金属催化剂价格昂贵。故用锶、镧、锰、钴、铁等的氧化物间形成的固溶体消除有害气体很有效。这些固溶体由于具有可变价阳离子，可随不同气氛而变化，使得在其晶格结构不变的情况下容易做到对还原性气体赋予其晶格中的氧，从氧化性气体中取得氧溶入晶格中，从而起到催化消除有害气体的作用。

5. 固溶体的电性能

固溶体形成对材料电学性能有很大影响，几乎所有功能陶瓷材料均与固溶体形成有关。

下面介绍固溶体形成对材料电学性能影响的三个应用。

1）压电陶瓷

$PbTiO_3$ 和 $PbZrO_3$ 都不是性能优良的压电陶瓷，$PbTiO_3$ 是一种铁电体，但纯的 $PbTiO_3$ 烧结性能极差，在烧结过程中晶粒长得很大，晶粒之间结合力很差，居里点(居里温度之上不出现自发极化)为490℃，发生相变时，晶格常数剧烈变化，一般在常温下发生开裂，所以没有纯的 $PbTiO_3$ 陶瓷。$PbZrO_3$ 是一种反铁电体，居里点为230℃。利用它们结构相同，$Zr^{4+}$、$Ti^{4+}$ 离子尺寸相差不多的特性，能生成连续固溶体 $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$，$x=0\sim1$。随着组成的不同，在常温下有不同晶体结构的固溶体，而在斜方铁电体和四方铁电体的边界组成 $Pb(Zr_{0.54}Ti_{0.46})O_3$ 处，压电性能、介电常数都达到最大值（图4.8），利用了固溶体的特性，得到了优于纯粹的 $PbTiO_3$ 和 $PbZrO_3$ 的陶瓷材料，其烧结性能也很好，这种陶瓷被命名为PZT陶瓷。在 $PbZrO_3-PbTiO_3$ 二元系统的基础上又发展了三元系统，四元系统的压电陶瓷。

2）固体电解质与导电陶瓷

纯的 $ZrO_2$ 是一种绝缘体，当加入 $Y_2O_3$ 生成固溶体时，$Y^{3+}$ 进入 $Zr^{4+}$ 的位置，在晶格中产生氧空位。缺陷反应如下：

$$Y_2O_3 \xrightarrow{ZrO_2} 2Y'_{Zr} + 3O_O + V_O^{\cdot\cdot} \quad (4-45)$$

从式(4-43)可以看到，每进入一个 $Y^{3+}$ 晶体中就产生一个准自由电子 $e'$，而导电率 $\sigma$ 是与自由电子的数目 $n$ 成正比的，电导率当然随着杂质的浓度的增加直线地上升。电导率与电子粒目的关系如下：

$$\sigma = ne\mu \quad (4-46)$$

式中，$\sigma$ 为电导率；$n$ 为自由电子数目；$e$ 为电子电荷；$\mu$ 为电子迁移率。

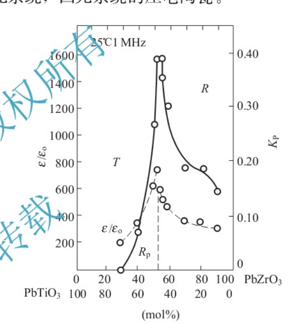



**图4.8 $PbZrO_3-PbTiO_3$ 系的介电常数及径向机电耦合系数在相界附近出现极大值**



3）超导材料

超导材料可用在高能加速器、发电机、热核反应堆及磁悬浮列车等方面。所谓超导体即冷却到0K附近时，其电阻变为零，在超导状态下导体内的损耗或发热都为零，故能通过大电流。超导材料的基本特征有临界温度 $T_C$，上限临界磁场 $H_{C2}$ 和临界电流密度三个临界值，超导材料只有在这些临界值以下的状态才显示超导性，故临界值愈高，使用愈方便，利用价值愈高。

表4-5列出了部分单质及形成固溶体时 $T_C$ 和 $H_{C2}$。由表可见，生成固溶体不仅使得超导材料易于制造而且使 $T_C$ 和 $H_{C2}$ 均升高，为实际应用提供了方便。

**表4-5 部分材料 $T_C$ 及 $H_{C2}$**

| 物质 | 临界温度/K | 临界磁场/(×10⁶)(A/m) | 物质 | 临界温度/K | 临界磁场/(×10⁶)(A/m) |
|---|---|---|---|---|---|
| Nb | 9.2 | 2.0 | $Nb_3Al_{0.8}Ge_{0.2}$ | 20.7 | 41 |
| $Nb_3Al$ | 18.9 | 32 | Pb | 7.2 | 0.8 |
| $Nb_3Ge$ | 23.2 | — | $BaPb_{0.7}Bi_{0.3}O_3$ | 13 | — |
| $Nb_3Al_{0.95}Be_{0.05}$ | 19.6 | — | | | |

6. 透明陶瓷及人造宝石

利用加入杂质离子可以对晶体的光学性能进行调节或改变。例如，只有采用热等静压制得的PZT是透明的，其余的都是不透明的。但在PZT中加入少量的氧化镧$La_2O_3$，生成的PLZT陶瓷就成为一种透明的压电陶瓷材料，开辟了电光陶瓷的新领域。这种陶瓷的一个基本配方为：

$$Pb_{1-x}La_x(Zr_{0.65}Ti_{0.35})_{1-\frac{x}{4}}O_3 \tag{4-47}$$

式(4-47)中，$x=0.9$，这个组成常表示为9/65/35。这个公式是假设$La^{3+}$取代钙铁矿结构中的A位的$Pb^{2+}$，并在B位产生空位以获得电荷平衡。PLZT可用热压烧结或在高PbO气氛下通氧烧结而达到透明。为什么PZT用一般烧结方法达不到透明，而PLZT能透明呢？陶瓷达到透明的关键在于消除气孔，消除了气孔就可以做到透明或半透明。烧结过程中气孔的消除主要靠扩散。在PZT中，因为是等价取代的固溶体，因此扩散主要依赖于热缺陷，而在PLZT中，由于不等价取代，$La^{3+}$取代A位的$Pb^{2+}$，为了保持电中性，不是在A位便是在B位必须产生空位，或者在A位和B位都产生空位，主要将通过由于杂质引入的空位而扩散。这种空位的浓度要比热缺陷浓度高出许多数量级，在扩散一章将讨论到。扩散系数与缺陷浓度成正比，由于扩散系数的增大，加速了气孔的消除，这是在同样有液相存在的条件下，PZT不透明而PLZT能透明的根本原因。

利用固溶体特性制造透明陶瓷的除了PLZT之外，还有透明$Al_2O_3$陶瓷。在纯$Al_2O_3$中添加0.3%～0.5%的MgO，氢气氛下，1750℃左右烧成得到透明$Al_2O_3$陶瓷。之所以可得到$Al_2O_3$透明陶瓷，就是由于$Al_2O_3$与MgO形成固溶体的缘故，MgO杂质的存在，阻碍了晶界的移动，使气孔容易消除，从而得到透明$Al_2O_3$陶瓷。下面讨论由于生成固溶体对单晶光学性能的影响。



表4-6列出了若干人造宝石的组成。可以看到，这些人造宝石全部是固溶体，其中蓝钛宝石是非化学计量的。在$Al_2O_3$中，少量的$Ti^{4+}$取代$Al^{3+}$使蓝宝石呈现蓝色；少量$Cr^{3+}$取代$Al^{3+}$呈现作为红宝石特征的红色。红宝石强烈地吸收蓝紫色光线，随着$Cr^{3+}$浓度的不同，由浅红色到深红色。$Cr^{3+}$在红宝石中是点缺陷，其能级位于$Al_2O_3$的价带与导电带之间，能级间距正好可以吸收蓝紫色光线而发射红色光线。红宝石作为手表的轴承材料(即所谓钻石)和激光材料。

**表4-6 人造宝石**

| 宝石名称 | 基体 | 颜色 | 着色剂(%) |
|---|---|---|---|
| 淡红宝石 | $Al_2O_3$ | 淡红色 | $Cr_2O_3$ 0.01～0.05 |
| 红宝石 | $Al_2O_3$ | 红色 | $Cr_2O_3$ 1～3 |
| 紫罗蓝宝石 | $Al_2O_3$ | 紫色 | $TiO_2$ 0.5，$Cr_2O_3$ 0.1，$Cr_2O_3$ 1.5 |
| 黄玉宝石 | $Al_2O_3$ | 金黄色 | NiO0.5，$Cr_2O_3$ 0.01～0.05 |
| 海蓝宝石(蓝晶) | $Mg(AlO_2)_2$ | 蓝色 | CoO 0.01～0.5 |
| 橘红钛宝石 | $TiO_2$ | 橘红色 | $Cr_2O_3$ 0.05 |
| 蓝钛宝石 | $TiO_2$ | 蓝色 | 不添加，氧气不足 |

### 4.2.7 固溶体的研究方法

固溶体的生成可以用各种相分析手段和结构分析方法进行研究。因为，不论何种类型的固溶体，都将引起结构上的某些变化及反映在性质上的相应变化(如密度和光学性能等)。但

是，最本质的方法是用X射线结构分析测定晶胞参数，并辅以有关的物性测试。以此来测定固溶体及其组分、鉴别固溶体的类型等。

1. 固溶体组成的确定

形成固溶体后，如何确定固溶体的组成，一般有以下两种方式。

（1）根据晶格常数与成分的关系——Vegar定律。如前一节所述的Vegar定律，是建立在下述原理的基础上的：在置换型固溶体中，如有较大的原子(或离子)取代了晶格点阵中较小的原子(或离子)时，则使整个点阵有些胀大，即点阵中的晶格常数和面间距等都有所增大；而当以尺寸较小的原子(或离子)进行置换时，则点阵又相应地有一些缩小，这种改变大抵与其取代的量成比例。对已知晶格常数和掺杂浓度的固溶体，应用Vegar定律绘出固溶体的晶格常数和成分的关系直线，然后对未知成分的固溶体采用X射线结构分析法测定其晶体结构，并与上述直线比较，即可得出成分。

（2）根据物理性能和成分的关系。固溶体的电学、热学、磁学等物理性质随成分而连续变化，根据这一原理，可以通过对物性的研究而判定组成的变化。例如，可以通过测定固溶体的密度、折射率等性质的改变，来确定固溶体的形成和各组成间的相对含量，如钠长石与钙长石能形成一系列连续固溶体，在这种固溶体中，随着钠长石向钙长石的过渡，其密度及折射率均递增，据此可制定一个对照表，通过测定未知组成固溶体的性质后与该表对照，由此反推该固溶体的组成。



2. 固溶体生成型式的大略估计

生成间隙固溶体比置换固溶体困难。因为形成间隙固溶体除了考虑尺寸因素外，晶体中是否有足够大的间隙位置是非常重要的，只有当晶体中有很大空隙位置时，才可形成间隙型固溶体。

在NaCl型结构中，因为只有四面体空隙是空的，而金属离子尺寸又比较大，所以不易形成间隙型固溶体，这种在结构上只有四面体空隙是空的，可以基本上排除生成间隙型固溶体的可能性。而在金红石型和萤石型结构中，因为有空的八面体空隙和立方体空隙，空的间隙较大，金属离子能填入，类似这样的结构才有可能生成间隙型固溶体。但究竟是否生成，还有待于实验验证。

3. 固溶体类型的实验判别

固溶体类型的实验判别可分成下面几个步骤，下面以CaO加入到$ZrO_2$中生成固溶体为例。

1）写出可能形成固溶体的缺陷反应式

模型Ⅰ：生成置换型固溶体——阴离子空位型模型：

$$CaO(s) \xrightarrow{ZrO_2} Ca_{Zr}'' + V_O^{\bullet\bullet} + O_O \tag{4-48}$$

模型Ⅱ：生成间隙型固溶体——阳离子间隙模型：

$$2CaO(s) \xrightarrow{ZrO_2} Ca_{Zr}'' + Ca_i^{\bullet\bullet} + 2O_O \tag{4-49}$$

究竟上两式哪一种正确，它们之间形成何种组分缺陷，可从计算和实测固溶体密度的对比来决定。

2）写出固溶体的化学式

根据式(4-48)可以写出置换型固溶体的化学式为$Zr_{1-x}Ca_xO_{2-x}$，$x$表示$Ca^{2+}$离子进入Zr位置的分数。根据式(4-49)可以写出间隙型固溶体的化学式为$Zr_{1-x}Ca_{2x}O_2$。

3）计算理论密度$D_0$

理论密度 $D_0$ 的计算，是根据 X 射线分析，得到不同溶质含量时形成固溶体的晶格常数 $a$，对于立方晶系，$V=a^3$；六方晶系 $V=\frac{\sqrt{3}}{2}a^2c$ 等，计算出固溶体不同固溶量时晶胞体积 $V$，再根据固溶体缺陷模型计算出含有一定杂质的固溶体的晶胞质量 $m$，可得：

$$m=\sum_{i=1}^{n}m_i$$

$$D_0=\frac{m}{V}=\sum_{i=1}^{n}m_i/V$$

其中 $m_i$ 表示单位晶胞内第 $i$ 种原子(离子)的质量(g)，$V$ 表示单位晶胞内的体积($cm^3$)，$n$ 为所含原子的种类数。

$$m_i=\frac{(\text{晶胞中 } i \text{ 原子的位置数})\times(i \text{ 原子实际占据分数})\times(i \text{ 原子量})}{\text{阿伏伽德罗常数}}$$

以添加的 $x=0.15$ 的 CaO 的 $ZrO_2$ 固溶体为例：

设生成置换型固溶体，则固溶式可表示为 $Zr_{0.85}Ca_{0.15}O_{1.85}$ 计算。该固溶体具有萤石结构，属立方晶系，每个晶胞应有 4 个阳离子和 8 个阴离子。则：

$$m=\frac{(4\times0.85\times91.22+4\times0.15\times40.08+(8\times1.85/2)\times16)}{6.02\times10^{23}}=75.18\times10^{-23}(\text{g})$$

X 射线分析测定，当溶入 0.15 分子 CaO 时，晶胞参数 $a=5.131\times10^{-8}$cm，所以晶胞体积 $V=a^3=(5.131\times10^{-8})^3=135.1\times10^{-24}cm^3$，求得理论密度：

$$D_{0\text{I}}=\frac{m}{V}=\frac{75.18\times10^{-23}}{135.1\times10^{-24}}=5.565\text{g/cm}^3$$

同理可计算出 $x=0.15$ 时，CaO 与 $ZrO_2$ 形成间隙型固溶体的理论密度 $D_{0\text{II}}=5.979\text{g/cm}^3$。

4）理论密度与实测密度比较，确定固溶体类型

在 1600℃时实测 CaO 与 $ZrO_2$ 形成固溶体，当加入摩尔分数为 15%的 CaO 时，实验测定的密度值为 $D=5.447\text{g/cm}^3$，与置换型固溶体密度 $5.565\text{g/cm}^3$ 相比仅差 $0.087\text{g/cm}^3$，数值是相当一致的，这说明在 1600℃时，式(4-48)是合理的，化学式 $Zr_{0.85}Ca_{0.15}O_{1.85}$ 是正确的。图 4.9(a)表示了按不同固溶体类型计算和实测的结果。曲线表明：在 1600℃时形



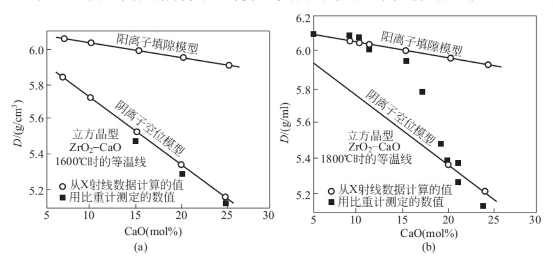



**图 4.9　添加 CaO 的 $ZrO_2$ 固溶体的密度与 CaO 含量的关系**

(a) 1600℃的淬冷试样；(b) 1800℃的淬冷试样(在 1600℃时，每添加一个 $Ca^{2+}$ 就引入一个氧空位；在 1800℃时，缺陷的类型随着组成而发生明显的变化)

成缺位固溶体。但当温度升高到1800℃急冷后所测得的密度和计算值比较，发现该固溶体是阳离子填隙的形式，从图4.9(b)可以看出，两种不同类型的固溶体，密度值有很大不同，用对比密度值的方法可以很准确地定出固溶体的类型。

因此，固溶体类型主要通过测定晶胞参数并计算出固溶体的密度，和由实验精确测定的密度数据对比来判断。

**【例4-2】** 在MgO晶体中，肖特基缺陷的生成能为6eV，计算在25℃和1600℃时热缺陷的浓度；如果MgO晶体中含有百万分之一的$Al_2O_3$杂质，则在1600℃时，MgO晶体中是热缺陷占优势还是杂质缺陷占优势？请说明原因。

**【解】** (1) 根据MX型晶体中肖特基缺陷浓度公式：$\frac{n}{N}=\exp\left(-\frac{\Delta H_s}{2kT}\right)$

已知 $\Delta H_s=6\text{eV}=6\times1.602\times10^{-19}=9.612\times10^{-19}\text{J}$

当 $T=25℃=298\text{K}$ 及 $T=1600℃=1873\text{K}$ 时，

$$\left(\frac{n}{N}\right)_{298\text{K}}=\exp\left(-\frac{9.612\times10^{-19}}{2\times1.38\times10^{-23}\times298}\right)=1.76\times10^{-51}$$

$$\left(\frac{n}{N}\right)_{1873\text{K}}=\exp\left(-\frac{9.612\times10^{-19}}{2\times1.38\times10^{-23}\times1873}\right)=8\times10^{-9}$$

(2) 在MgO中加入$Al_2O_3$的杂质缺陷反应为：

$$Al_2O_3\xrightarrow{2MgO}2Al_{Mg}^{\cdot}+V_{Mg}''+3O_O$$

此时产生的缺陷为$[V_{Mg}'']_{杂质}$，而$[Al_2O_3]=[V_{Mg}'']_{杂质}$

所以，当加入$10^{-6}Al_2O_3$时，杂质缺陷的浓度为$[V_{Mg}'']_{杂质}=[Al_2O_3]=10^{-6}$

由(1)计算在1873K时，$[V_{Mg}'']_{热}=8\times10^{-9}$

所以，$[V_{Mg}'']_{杂质}>[V_{Mg}'']_{热}$，即1873K时杂质缺陷占优势。



## 4.3 非化学计量化合物

在普通化学中所介绍的化合物其化学式符合定比定律。也就是说，构成化合物的各个组成，其含量相互间是成比例的，而且是固定的。但是实际的化合物中，有一些化合物并不符合定比定律，正、负离子的比例并不是一个简单的固定比例关系，这些化合物称为非化学计量化合物。这是一种由于在化学组成上偏离化学计量而产生的缺陷。在含有变价元素(过渡金属、稀土金属元素)的人工合成晶体中，甚至是天然晶体中非化学计量化合物都是经常可以见到的，这种化合物可以看作是高价化合物与低价化合物的固溶体，也是一种点缺陷。

非化学计量化合物都是半导体，这为制造半导体元件开辟了一个新途径。半导体材料分为两大类：一是掺杂半导体，如Si、Ge中掺杂B、P，其中Si中掺杂B为p型半导体(电子空穴导电)；Si中掺P为n型半导体(电子导电)；二是非化学计量化合物半导体，分为四种类型：金属离子过剩(n型)，包括负离子缺位型和间隙正离子型；负离子过剩(p型)，包括正离子缺位型和间隙负离子型。

### 4.3.1 阴离子缺位型

$TiO_{2-x}$、$ZrO_{2-x}$属于这种类型。从化学计量观点看，在$TiO_2$晶体中，Ti∶O=1∶2，但处于低氧分压气氛中（氧离子不足），晶体中的氧可以逸出到大气中，晶体中出现氧空位，

使金属离子与化学式比较显得过剩。从化学的观点来看，缺氧的 $TiO_2$ 可以看做是四价钛和三价钛氧化物的固溶体，即 $Ti_2O_3$ 在 $TiO_2$ 中的固溶体。也可以把它看做是为了保持电中性，部分 $Ti^{4+}$ 降价为 $Ti^{3+}$。其缺陷反应如下：

$$2Ti_{Ti}+4O_O \rightarrow 2Ti'_{Ti}+V_O^{\cdot\cdot}+3O_O+\frac{1}{2}O_2\uparrow \qquad (4-50)$$

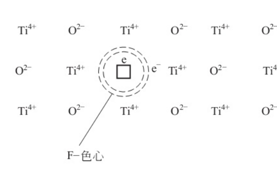



图 4.10　$TiO_{2-x}$ 结构缺陷示意图

式中，$Ti'_{Ti}$是三价钛位于四价钛位置，这种离子变价的现象总是和电子相联系的如图 4.10 所示，因为氧空位是带正电的，在氧空位上束缚了两个自由电子，这种电子如果与附近的 $Ti^{4+}$ 相联系，$Ti^{4+}$ 就变成 $Ti^{3+}$。但这些电子并不属于某一个具体固定的 $Ti^{4+}$，在电场的作用下，它可以从这个 $Ti^{4+}$ 迁移到邻近的另一个 $Ti^{4+}$ 上，而形成电子导电。具有这种缺陷的材料是一种 n 型半导体。

自由电子陷落在阴离子缺位中而形成的这种缺陷又称为 F-色心。它是由一个负离子空位和一个在此位置上的电子组成的，也即捕获了电子的负离子空位。由于陷落电子能吸收一定波长的光，因而使晶体着色而得名。例如，$TiO_2$ 在还原气氛下由黄色变成灰黑色，NaCl 在 Na 蒸气中加热呈黄棕色等。

式(4-50)又能简化为下列形式：

$$O_O \rightarrow V_O^{\cdot\cdot}+2e'+\frac{1}{2}O_2\uparrow \qquad (4-51)$$

式中，$e'=Ti'_i$。根据质量作用定律，平衡时：

$$K=\frac{[V_O^{\cdot\cdot}][p_{O_2}]^{\frac{1}{2}}[e']^2}{[O_O]} \qquad (4-52)$$

如果晶体中氧离子的浓度基本不变，而过剩电子的浓度比氧空位大 2 倍，即 $[e']=2[V_O^{\cdot\cdot}]$，则可简化为：

$$[V_O^{\cdot\cdot}]\propto[p_{O_2}]^{-\frac{1}{6}} \qquad (4-53)$$

这说明氧空位的浓度和氧分压的 1/6 次方成反比。所以 $TiO_2$ 材料如金红石质电容器在烧结时对氧分压是十分敏感的，在强氧化气氛中烧结，获得金黄色介质材料；若氧分压不足，氧空位浓度增大，烧结得到灰黑色的 n 型半导体，使绝缘性能变坏。在常见的陶瓷材料中含钛陶瓷是需要特别小心对待的，如焙烧时控制不好气氛，就会使制品还原而发灰、变黑，造成制品的电导率和介质损耗大为增加，严重的甚至使整批产品报废。

### 4.3.2　阳离子填隙型

$Zn_{1+x}O$ 和 $Cd_{1+x}O$ 属于这种类型(图 4.11)。过剩的金属离子进入间隙位置，它是带正电的，为了保持电中性，等价的电子被束缚在间隙正离子周围，这也是一种色心。如 ZnO 在锌蒸气中加热，锌蒸气中一部分锌原子会进入到 ZnO 晶格的间隙位置，颜色会逐渐加深，成为 $Zn_{1+x}O$。缺陷反应式如下：

$$ZnO \Leftrightarrow Zn_i^{\cdot\cdot}+2e'+\frac{1}{2}O_2\uparrow$$

或

$$Zn \Leftrightarrow Zn_i^{\cdot\cdot} + 2e' \tag{4-54}$$

根据质量作用定律：

$$K = \frac{[Zn_i^{\cdot\cdot}][e']^2}{[p_{Zn}]} \tag{4-55}$$

间隙锌离子的浓度与锌蒸气压的关系为：

$$[Zn_i^{\cdot\cdot}] \propto [p_{Zn}]^{\frac{1}{3}} \tag{4-56}$$

如果锌离子化程度不足，可以有：

$$Zn(g) \Leftrightarrow Zn_i^{\cdot} + e' \tag{4-57}$$

得：

$$[Zn_i^{\cdot}] \propto [p_{Zn}]^{\frac{1}{2}} \tag{4-58}$$

从上述理论关系分析可见，控制不同的锌蒸气压可以获得不同的缺陷形式，究竟属于什么样的缺陷模型，要经过实验才能确定。实测 ZnO 电导率与氧分压的关系确的，图 4.12 支持了单电荷间隙的模型，即后一种是正确的。

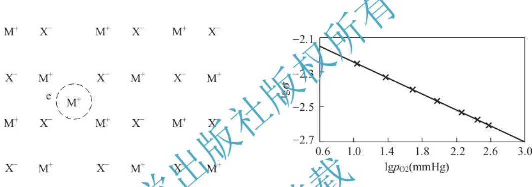



**图 4.11 由于间隙正离子，使金属离子过剩型结构缺陷示意图**

**图 4.12 在 650℃下，ZnO 电导率与氧分压的关系**



### 4.3.3 阴离子填隙型

具有这种缺陷结构的目前只发现 $UO_{2+x}$，如图 4.13 所示。它可以看做是 $U_3O_8$ 在 $UO_2$ 中的固溶体。当在晶格中存在间隙负离子时，为了保持结构的电中性，结构中必然要引入电子空穴，相应的正离子升价。电子空穴也不局限于特定的正离子，它在电场作用下会运动。因此这种材料为 p 型半导体。对于 $UO_{2+x}$ 中缺陷反应可以表示为：

$$\frac{1}{2}O_2 \rightarrow O_i'' + 2h^{\cdot} \tag{4-59}$$

由式（4-59）可得

$$[O_i''] \propto [p_{O_2}]^{\frac{1}{6}} \tag{4-60}$$

随着氧压力的增大，间隙氧浓度增大。

**图 4.13 由于间隙负离子，使负离子过剩型缺陷示意图**

### 4.3.4 阳离子空位型

$Cu_{2-x}O$ 和 $Fe_{1-x}O$ 属于这种类型缺陷，如图 4.14 所示。由于存在正离子空位，为了保持电中性，在正离子空位的周围捕获电子空穴，它也是 p 型半导体。$Fe_{1-x}O$ 可以看做是 $Fe_2O_3$ 在 FeO 中的固溶体，为了保持电中性，三个 $Fe^{2+}$ 被两个 $Fe^{3+}$ 和一个空位所代替，可写成固溶式为$(Fe_{1-x}Fe_{2x/3})O$。其缺陷反应如下：

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $M^+$ | $X^-$ | $M^+$ | $X^-$ | $M^+$ | $X^-$ |
| $X^-$ | □ | $X^-$ | $M^+$ | $X^-$ | $M^+$ |
| $M^{2+}$ | $X^-$ | $M^+$ | $X^-$ | $M^+$ | $X^-$ |
| $X^-$ | $M^+$ | $X^-$ | $M^+$ | $X^-$ | $M^+$ |

**图 4.14 由于正离子空值，使负离子过剩型缺陷的示意**

$$2Fe_{Fe}+\frac{1}{2}O_2(g)\rightarrow 2Fe_{Fe}^{\cdot}+V_{Fe}''+O_O$$

或

$$\frac{1}{2}O_2(g)\rightarrow O_O+V_{Fe}''+2h^{\cdot} \qquad (4-61)$$

从方程式(4－61)可见，铁离子空位带负电，为了保持电中性，两个电子空穴被吸引到铁离子空位周围，形成一种 V－色心。

根据质量作用定律可得：

$$K=\frac{[O_O][V_{Fe}''][h^{\cdot}]^2}{[p_{O_2}]^{\frac{1}{2}}} \qquad (4-62)$$

由此可得

$$[h^{\cdot}]\propto[p_{O_2}]^{\frac{1}{6}} \qquad (4-63)$$

随着氧分压增大，电子空穴的浓度增大，电导率也相应增大。

综上所述，非化学计量化合物的产生及其缺陷的浓度与气氛的性质及气压的大小有密切的关系。这是它与其他缺陷的最大不同之处。非化学计量化合物与前述的不等价置换固溶体中所产生的“补偿缺陷”很类似。实际上，正是由于这种“补偿缺陷”才使化学计量的化合物变为了非化学计量，只是这种不等价置换是发生在同一种离子中的高价态与低价态之间的相互置换，而一般不等价置换固溶体则在不同离子之间进行。因此非化学计量化合物可以看成是变价元素中高价态与低价态氧化物之间由于环境中氧分压的变化而形成的固溶体，它是不等价置换固溶体中的一个特例。



## 4.4 线缺陷——位错

位错的特点是在一维方向上缺陷的尺寸较长，在另外二维方向上尺寸很小，从宏观看缺陷是线状的，从微观角度看是管状的。位错模型最开始是为了解释材料的强度性质提出来的。经过近半个世纪的理论研究和实验观察，人们认识到位错存在不仅影响晶体的强度性质，而且与晶体生长、表面吸附、催化、扩散、晶体的电学、光学性质等均有密切关系。了解位错的结构及性质，对于了解陶瓷多晶体中晶界的性质和烧结机理，也是不可缺少的。

### 4.4.1 柏氏矢量和位错的基本类型

图 4.15(a)表示一块单晶体受到压缩作用后 *ABFE* 上部的晶体相对于下部晶体向左滑移了一个原子间距，其中 *ABDC* 为滑移面，*ABFE* 为已滑移区，*EFDC* 为未滑移区。发生局部滑移后，在晶体内部出现了一个多余半原子面。*EF* 是已滑移区和未滑移区的交界线，其周围的原子排列状态如图 4.15(b)所示，在 *EF* 线周围出现原子间距离疏密不均匀的现象，产生了缺陷，这就是位错。*EF* 便是位错线。位错的特点之一是具有柏格斯矢量 $\vec{b}$，它的方向表示滑移方向，其大小一般是一个原子间距。这种位错在晶体中有一个刀刃状的多余半原子面，所以称为刃型位错。柏格斯矢量 $\vec{b}$ 与刃型位错线垂直。

晶体如图 4.16(a)所示，上下两部分晶体相对滑移一个原子间距，*ABDC* 为滑移面、*EF* 线以右为已滑移区，以左为未滑移区，*EF* 线为位错线。*EF* 线附近的原子排列如图 4.16(b)所

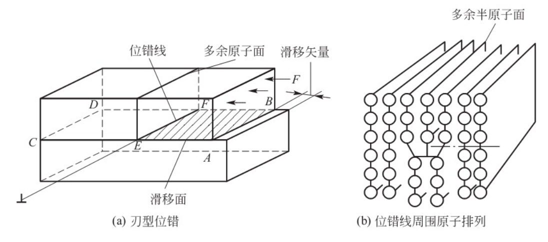



**图 4.15　刃型位错示意**

示。$EF$ 线周围的原子失去正常的排列，沿位错线原子面呈螺旋形，每绕轴一周，原子面上升一个原子间距，构成了一个以 $EF$ 为轴的螺旋面，这种晶体缺陷称为螺型位错。柏格斯矢量 $\vec{b}$ 与螺型位错线平行。

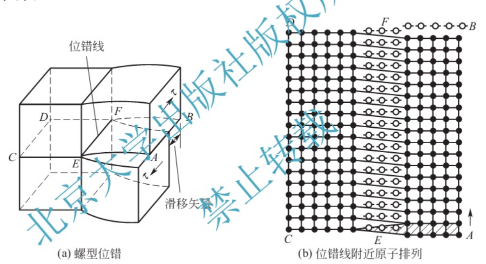



**图 4.16　螺型位错示意**



位错的存在使晶体结构发生畸变，活化了晶格，使质点易于移动。位错和杂质质点的相互作用，使杂质质点容易在位错周围聚集，故位错的存在影响着杂质在晶格中的扩散过程。晶体的生长过程也可以用位错理论进行解释。

### 4.4.3　位错的能量

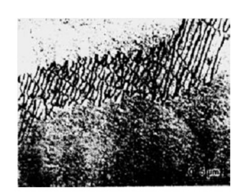
在位错线周围由于原子排列混乱而产生晶格畸变，位错的应变能可看作是以位错线为轴心，$r$ 为半径的圆柱体范围内的原子混乱排列能与晶格畸变能之和。为处理方便可将其分成两部分：一部分是 $r_0$ 为半径的圆柱芯部因原子混乱排列而产生的能量；另一部分是芯部周围的晶格畸变能。如除去半径 $r_0$ 的芯部，则单位长度位错的应变能 $E$ 为

$$E=\frac{Gb^2}{4\pi}\left(\frac{1-\nu\cos^2\phi}{1-\nu}\right)\ln\frac{r}{r_0} \tag{4-64}$$

式中，$G$ 为剪切模量；$b$ 为柏氏矢量的绝对值；$\nu$ 为柏松比；$\varphi$ 为位错线与柏氏矢量的夹角。

在螺型位错中由于 $\varphi=0$，故式(4-64)变成

$$E=\frac{Gb^2}{4\pi}\ln\frac{r}{r_0} \tag{4-65}$$


图 4.17　立方 $ZrO_2$ 中的位错网

值得注意的是，刃型位错比螺型位错具有更大的应变能。对于式(4-64)来说，只有在 $r>r_0$ 范围内成立，但常常被近似地看作是位错的全部能量，然而这并不重要。重要的是此公式表明位错的弹性能与 $Gb^2$ 成正比，这意味着晶体中柏氏矢量小的位错容易形成。

由于位错线周围有应变场存在，所以在透射电镜下有线状衬度产生。图 4.17 为立方 $ZrO_2(Y_2O_3)$中的位错网，这种位错网在高温烧结的陶瓷中经常见到。

### 4.4.3　位错的滑移和攀移

位错可以在特定滑移面上产生滑移运动而使晶体产生塑性变形。其位错是否能产生滑移，决定于其柏氏矢量是否在滑移面内，能产生滑移运动的位错，只是 $\vec{b}$ 和位错线在同一面内的位错。螺型位错都可产生滑移运动，而刃型位错中有的不能滑移。位错的滑移面和滑移方向组合在一起成为滑移系。

如果两相邻滑移面的间距为 $h$，则 $\frac{b}{h}$ 值最小的滑移系首先被选择。在金属材料中这种倾向很明显，多数情况下其滑移系为密排面上的密排方向，但在陶瓷中并不一定符合这个规律。因为在陶瓷中阳离子与阳离子之间有排斥力，会给位错运动带来了额外的约束力。例如在具有 NaCl 结构的 MgO 中，同种离子之间的最短的矢量为〈110〉，该方向即为柏氏矢量方向。在晶体的〈110〉方向上产生位移在{100}、{110}及{111}等面上都可以实现，但在这三个面上的〈110〉方向上位错滑移的 $\frac{b}{h}$ 值都不同，该值按{100}<{110}<{111}的顺序依次增大。

如果按 $\frac{b}{h}$ 最小准则，则应选择{100}〈011〉滑移系。而实际上产生滑移的滑移系为{110}〈110〉，这是由于前者在滑移时阳离子之间要相互接近，而后者则不需要。由此可知，陶瓷中位错滑移时由于阳离子之间不能相互接近，因此滑移系不符合于最小准则，这是陶瓷材料难以产生塑性变形的原因。表 4-7 给出部分陶瓷的滑移系。一般在相当高的温度下，陶瓷中的滑移系才能开动。



表 4-7　部分陶瓷的滑移系

| 物质 | 晶体结构 | 滑移系 | | 独立滑移系 | | 滑移温度/℃ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 2 次 | 1 次 | 2 次 | 1 次 | 2 次 | 1 次 |
| $Al_2O_3$ | 六方 | $\{1000\}\langle 11\bar{2}0\rangle$ | 数个 | 2 | | 1200 | |
| BeO | 六方 | $\{1000\}\langle 11\bar{2}0\rangle$ | 数个 | 2 | | 1000 | |
| MgO | 立方(NaCl) | $\{110\}\langle 1\bar{1}0\rangle$ | $\{001\}\langle 1\bar{1}0\rangle$ | 2 | 3 | 0 | 1700 |
| $MgO\cdot Al_2O_3$ | 立方(尖晶石) | $\{111\}\langle 1\bar{1}0\rangle$ | | 5 | | 1650 | |
| β-SiC | 立方(ZnS) | $\{111\}\langle 1\bar{1}0\rangle$ | | 5 | | >2000 | |
| β-$Si_3N_4$ | 六方 | $\{10\bar{1}0\}\langle 0001\rangle$ | | 2 | | >1800 | |
| TiC | 立方(NaCl) | $\{111\}\langle 1\bar{1}0\rangle$ | | 5 | | 900 | |
| $UO_2$ | 立方($CaF_2$) | $\{001\}\langle 1\bar{1}0\rangle$ | $\{110\}\langle 1\bar{1}0\rangle$ | 3 | 2 | 700 | 1200 |
| $ZrB_2$ | 六方 | $\{0001\}\langle 11\bar{2}0\rangle$ | | 2 | | 2100 | |

陶瓷难以变形还有另一个原因。MgO单晶在室温就可以产生滑移变形，但多晶体在室温下却极脆，不能变形。这是因为MgO的滑移系的数量少的缘故。多晶体要产生变形而不破坏，至少5个以上独立的滑移系开动，称为Von Mises条件。一般陶瓷晶体结构都较复杂，因而独立滑移系少，这也是陶瓷材料难以产生塑性变形的原因所在。刃型位错不但可以滑移，而且还可以攀移。在图4.18所示出的刃型位错中，如果箭头处再形成空位或下边再有离子填充上，则位错线就在竖直方向上移动，即位错攀移。位错的攀移需要离子或空位扩散，因此位错攀移是伴随有物质迁移的非保守运动。而滑移是不伴随物质迁移的保守运动。位错的攀移只是在离子或空位可以进行扩散的高温下发生。

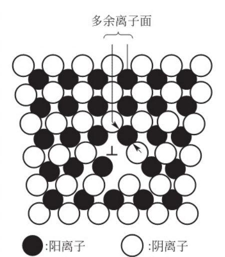



**图4.18 离子型晶体的刃型位错**

### 4.4.4 扩展位错

晶体中的单个全位错，为了减小应变能，有时分解成柏氏矢量小的复合位错。图4.19示出$Al_2O_3$(0001)面上的离子排列及位错分解反应步骤。在$Al_2O_3$晶胞底面上产生滑移的全位错的柏氏矢量为$\frac{1}{3}\langle 11\bar{2}0\rangle$，在图中用$\vec{b}_0$表示。$\vec{b}_0$为$Al_2O_3$的晶向单位矢量，具有这种柏氏矢量的全位错可以作如下分解反应

$$\frac{1}{3}[11\bar{2}0]\rightarrow\frac{1}{3}[10\bar{1}0]+\frac{1}{3}[01\bar{1}0] \qquad (4-66)$$

一个柏氏矢量为$\vec{b}_0\left(\frac{1}{3}\langle 11\bar{2}0\rangle\right)$的全位错可以分解成两个柏氏矢量为$\vec{b}_1\left(\frac{1}{3}\langle 10\bar{1}0\rangle\right)$的不全位错，如图4.19所示。通过这种反应生成的位错称为部分位错或半位错。由晶格位移量可知，全位错柏氏矢量为$|\vec{b}_0|$，而半位错柏氏矢量为$|\vec{b}_0|/\sqrt{3}$，因此这种由一个全位错分解成两个半位错的反应可使位错的弹性应变能减小。

从图4.19还可以看出，柏氏矢量$\frac{1}{3}\langle 10\bar{1}0\rangle$是$Al_2O_3$晶体中$O^{2-}$离子点阵晶格方向单位矢量。因此产生具有这种柏氏矢量的位错并不引起$O^{2-}$离子堆垛顺序的变化，但却引起$Al^{3+}$离子堆垛顺序的变化，这种离子堆垛方式与正常情况不同的区域称为堆垛层错。第二个部分位错产生后，则这种层错消失，而使离子排列正常。换言之，由式(4-66)的反应分解出的两个部分位错之间，存在如图4.20所示的堆垛层错。产生这样的层错，需额外的能

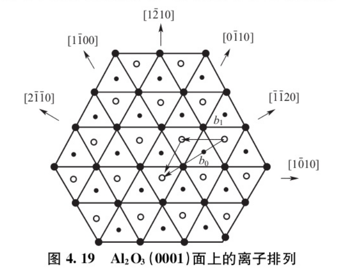



**图4.19 $Al_2O_3$(0001)面上的离子排列**

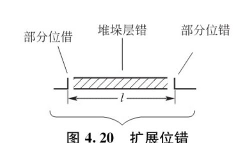



**图4.20 扩展位错**

量，因此，从减小应变能的角度来看，并非全位错都需要分解成部分位错。同时即使产生分解反应，由于部分位错间距越大，堆垛层错的面积就越大，所以并非是部分位错间的距离可以很远，而是有一个平衡距离 $l$。

一对部分位错之间所含有的堆垛层错称为扩展位错。扩展位错的宽度 l 由部分位错弹性排斥力与层错能的平衡所决定。$\alpha-Al_2O_3$ 层错能为 0.1～0.25J/m$^2$。表 4－8 为实际观察到的氧化物陶瓷中的位错分解反应实例。

表 4－8　陶瓷中的位错分解反应

| 材料 | 分解反应 |
| --- | --- |
| $Al_2O_3$ | $\frac{1}{3}\langle 11\bar{2}0\rangle \rightarrow \frac{1}{3}\langle 10\bar{1}0\rangle + \frac{1}{3}\langle 01\bar{1}0\rangle$<br>$\langle 10\bar{1}0\rangle \rightarrow \frac{1}{3}\langle 10\bar{1}0\rangle + \frac{1}{3}\langle 10\bar{1}0\rangle + \frac{1}{3}\langle 10\bar{1}0\rangle$ |
| $MgAl_2O_4$ | $\frac{1}{2}\langle 110\rangle \rightarrow \frac{1}{4}\langle 110\rangle + \frac{1}{4}\langle 110\rangle$ |
| $Mg_2SiO_4$ | $\langle 001\rangle \rightarrow \frac{1}{2}\langle 001\rangle + \frac{1}{2}\langle 001\rangle$ |
| $Y_2O_3$ | $\langle 100\rangle \rightarrow \frac{1}{2}\langle 100\rangle + \frac{1}{2}\langle 100\rangle$ |
| 石榴石 | $\frac{1}{2}\langle 111\rangle \rightarrow \frac{1}{4}\langle 111\rangle + \frac{1}{4}\langle 111\rangle$ |
| WC | $\frac{1}{3}\langle 11\bar{2}3\rangle \rightarrow \frac{1}{6}\langle 11\bar{2}3\rangle + \frac{1}{6}\langle 11\bar{2}3\rangle$ |



## 4.5　面　缺　陷

晶体的表面和晶界、亚晶、相界面等都属于面缺陷，这类缺陷的特点是在一薄层内原子的排列偏离平衡位置，因此它们的物理、化学和机械性能与规则排列的晶体内部有很大区别。

陶瓷是一种典型的多晶体。大的晶粒用肉眼就能看到，小晶粒用光学显微镜或电子显微镜可观察到。图 4.21 是 $TiO_2$ 压敏陶瓷的自由表面在扫描电显微镜下的照片，清楚地显示出是一个多晶体结构。图 4.22 是 $TiO_2$ 压敏陶瓷断面照片，可以看到，断裂面有的沿着晶界断开，晶粒的形状很清楚，有的是穿过晶粒断裂的。这说明在陶瓷多晶体内部是不均匀的，晶粒之间存在着边界，即晶界。

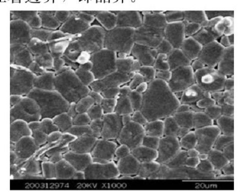


图 4.21　$TiO_2$ 压敏陶瓷的自由表面形貌，放大 1000 倍

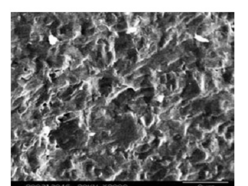


图 4.22　$TiO_2$ 压敏陶瓷的断面形貌，放大 2000 倍

### 4.5.1 外表面

陶瓷材料的多晶体因为在形成时会受温度、压力、浓度及杂质等外界环境的影响，出现同理想结构发生偏离的现象。这种现象若发生在固体表面则形成表面缺陷，如常有高低不平和微裂纹出现，当固体材料受外力作用时，破裂常常从表面缺陷的地方开始的，即使表面缺陷非常微小，甚至在一般显微镜下也分辨不出的微细缺陷，都足以使材料的机械强度大大降低。另外，由于表面的微细缺陷和表面原子的高能态，使其也极易与环境其他侵蚀性物质发生化学反应而被腐蚀，所以固体表面凸起或裂缝缺陷部位首先产生腐蚀现象。在生产中，要消除表面缺陷是十分困难的，但可以用表面处理的办法来减少缺陷，如陶瓷材料的施釉、涂层等。

### 4.5.2 晶界

晶界是晶粒间界的简称，晶界是多晶体中由于晶粒取向不同而形成的。陶瓷是多晶体，由许多晶粒组成，因此晶界对于陶瓷材料具有特别重要的意义。

1. 晶界的几何结构与分类

晶粒间夹有晶界，相邻两晶粒相互间位向不同。两晶粒的位向差可以由一个晶粒相对另一个晶粒以平行于晶界的某轴线转动的转角来描述的晶界称为倾斜晶界，而将以垂直于晶界的某轴线转动的转角来描述的晶界称为扭转晶界，图4.23示出了这两类晶界产生的示意图，一般的晶界都是同时含上述两种晶界的混合晶界。



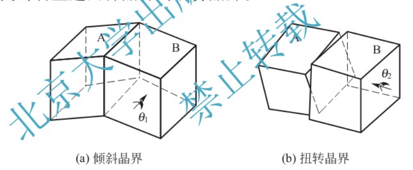



**图 4.23 倾斜晶界和扭转晶界**

根据相邻两个晶粒取向角度偏差的大小，可以分为小角度晶界和大角度晶界两种类型。两个晶粒间位向差较小的晶界称为小角晶界，它是由位错网构成的。图4.24可以看出，小角度晶界可看成是由一系列刃型位错排列而成的。为了填补相邻两个晶粒取向之间的偏差，使原子的排列尽量接近原来的完整晶格，每隔几行就插入一片原子，这样小角度晶界就成为一系列平行排列的刃位错。刃型位错的间距 $l$ 与倾角 $\theta$ 的大小成反比，与布氏矢量 $\vec{b}$ 的大小成正比。

$$l\approx\frac{b}{\theta} \tag{4-67}$$

其晶界能可由构成晶界位错的能量和近似表示为

$$\gamma=\frac{Gb\theta}{4\pi(1-\nu)}(A-\ln\theta) \tag{4-68}$$

晶界可用式（4－68）来表达的 $\theta$ 范围为 $\theta\leqslant\frac{\pi}{12}$。

小角度晶界也可以看作倾斜晶界的位错排列。如果交界面两侧的晶体是对称配置的，如图4.25所示，称为对称倾斜晶界；如果倾斜晶界的交界面是任意的面，则这种晶界称为非对称的

倾斜晶界，如图 4.25 所示。还可能由两套螺型位错十字相交而成所谓扭转晶界，如图 4.26 所示。

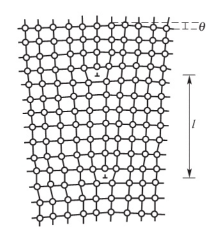



图 4.24　小角晶界(对称倾斜晶界)

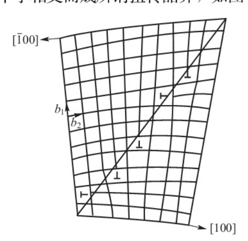



图 4.25　小角晶界(非对称倾斜晶界)

当 $\theta \geqslant \frac{\pi}{12}$ 时，则成为大角度晶界，大角晶界的原子排列一般都相当混乱，不能再用上述的位错模型描述。在这种晶界中，原子排列接近于无序的状态。但也有的大角晶界相邻两晶粒间的原子排列有规律性。

另外一种晶界结构，是两相邻晶粒，在某些方向上，共有部分晶格位置形成共格晶界。在这共格晶界两边的原子，作镜像对称排列，实际上是一种双晶。当金属镁在空气中燃烧生成氧化镁时，就会出现这种双晶。对于 MgO 和 NaCl 这样的离子晶体，可能的共格晶界倾斜角为 36.8°{310} 孪晶。图 4.27 是这种晶界的结构。



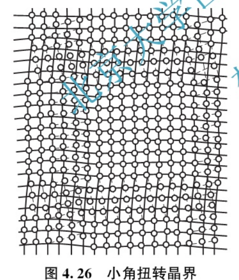


图 4.26　小角扭转晶界

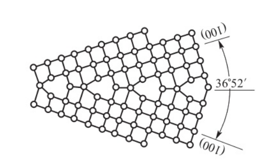



图 4.27　NaCl 或 MgO 中可能的 36.8° 倾斜晶界 {310} 孪晶

2. 晶界的特性

在晶界上由于质点间排列不规则而使质点距离疏密不均，从而形成微观的机械应力，这就是晶界应力。它将吸引空位、杂质和一些气孔，因此晶界上是缺陷较多的区域，也是应力比较集中的部位。此外，对单相的多晶材料来说，由于晶粒的取向不同，相邻晶粒在同一方向的热膨胀系数、弹性模量等物理性质都不相同。对于固溶体来说，各晶粒间化学组成上的不同也会形成性能上的差异。这些性能上的差异，在陶瓷烧成后的冷却过程中，都会在晶界上产生很大的晶界应力。晶粒越大，晶界应力也愈大。这种晶界应力甚至可以使晶粒出现贯穿性断裂，这就是为什么粗晶结构的陶瓷材料的机械强度和介电性能都较差的原因。

由于晶界的原子处于不平衡的位置，所以晶界处存在有较多的空位、位错等缺陷，使得原子沿晶界的扩散比在晶粒内部快，杂质原子也更容易富集于晶界，因而固态相变首先发生于晶界，还使得晶界的熔点比晶粒内部低，并且容易被腐蚀。

在陶瓷材料的生产中，常常利用晶界易于富集杂质的现象，有意识地加入一些杂质到瓷料中，使其集中分布在晶界上，以达到改善陶瓷材料的性能，并为陶瓷材料寻找新用途的目的。例如，在陶瓷生产中，控制晶粒的大小是很重要的，这需要想办法限制晶粒的长大，特别是防止二次再结晶。在工艺上除了严格控制烧成制度，如烧成温度、冷却及冷却方式等外，常常是通过掺杂来加以控制。在刚玉瓷的生产中，可掺入少量的 MgO，使之在 $\alpha-Al_2O_3$ 晶粒之间的晶界上形成镁铝尖晶石薄层，包围 $\alpha-Al_2O_3$ 晶粒，防止晶粒的长大，从而成为细晶结构。

晶界的存在还影响着陶瓷材料的介电性能，因为晶体在外电场的作用下，会发生极化现象。陶瓷材料是一个典型的不均匀的多相系统，晶粒没有确定取向因而各晶界的介电性能也就不可能相同。在电场的作用下，这些介电性能不同区域内的自由电荷的积聚造成了松弛极化，称为夹层极化。由于内部电场分布不均匀，有时可能会使一部分介质内部的电场强度达到很高的数值，这现象就称为高压极化。夹层极化和高压极化都是由于介质的不均匀性(如晶界、相界等)所引起的。此外，由于正负离子激活能的区别，在晶界及表面上肖特基缺陷浓度不一样，而产生某一种符号电荷过量，这种过量电荷也将由相反符号的空间电荷来补偿。以上所述的现象都会对材料的介电性能产生较大的影响。

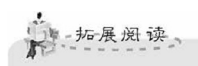
晶界的存在，除对材料的机械性能和介电性能有较大的影响外，还将对晶体中的电子和晶格振动的声子起散射作用，使得自由电子迁移率降低，对某些性能的传输或耦合产生阻力。例如，晶界对机电耦合不利，对光波也会产生反射或散射，从而使材料的应用受到限制。



### 4.5.3 相界面

所谓相，是指物理、化学性质均匀一致的体系。相界面则是指两相体系之间的分界面。类似于晶界，相界面的存在也同样影响着材料的物理力学性能。如由晶粒细化有利于提高材料的强度和硬度可以推知，相界面变小和增多，也有利于改善材料的物理力学性能，这也在金属基、陶瓷基、水泥基和高聚物基复合材料中得到证实。减小和增多相界面，可明显提高材料的强度和韧性，但是由于组成相界面的各相、化学组成和结构有较大的差异，其性能上的差异要比单相多晶体间的差异大得多，因而在相界面上，界面应力也更加显著。

复合材料是目前很有发展前途的一种多相材料，其性能优于其中任一组元材料的单独性能，但要注意的一条就是要避免产生过大的界面应力。为此，弥散强化和纤维增强是目前采用的主要复合手段。弥散强化的复合材料结构是由基体和在基体中均匀分布的，直径以0.01微米到几十毫米，含量从1%～70%或更多的球体或块状体组成。如 $ZrO_2$ 增韧、$Al_2O_3$ 材料、水泥基混凝土材料就属此类。纤维增强复合材料有平行取向和紊乱取向两种，纤维的直径一般在1微米到几百微米之间波动，水泥基混凝土材料内的增强纤维则是从1微米的玻璃纤维到几十毫米的钢筋。复合材料的基体通常有高分子基、金属基、陶瓷及水泥基等。常用的纤维有无机材料类如石墨、$Al_2O_3$、$ZrO_2$、$Si_3N_4$ 和玻璃，金属材料类如钢纤维和有机高分子材料类，这些材料具有很好的力学性能，它们掺入复合材料中还可以充分保持其原有性能。




## 塞 龙 陶 瓷

塞龙(S1alon)是固溶体的理论在 $Si_3N_4-Al_2O_3$ 系统研究应用的产物。$Si_3N_4$ 具有各种优越的性能，优于 $Al_2O_3$ 的高温强度、优良的热导性、耐火性和电绝缘性，是一种性能优异的高温结构材料。但在二十世纪七十年代以前一直未能得到工业的应用，根本原因在于氮化硅是一种共价键型化合物，烧结很困难。即使在很高的温度下，扩散系数也很小，以致难以固态烧结。从二十世纪五十年代开始，各国陶瓷学家对 Si－Al－O－N 四元系统相图进行了近二十年的研究，发展成塞龙理论，使氮化硅的应用进入了一个工业应用阶段。取得突破的原因之一是发现 $\beta-Si_3N_4$ 与 $Al_2O_3$ 之间，在 1700℃左右，存在着一个广阔的固溶体区域。氮化硅在 1700～2000℃下，与氧化铝反应热压烧结的产物，含 $Al_2O_3$ 的量可达 70%重量，而结构仍然为 $\beta-Si_3N_4$，用 X 射线分析的结果，含有 $Al_2O_3$ 的 $\beta-Si_3N_4$，只是随着氧化铝含量的增加，布拉格角度稍为减小而已。这种含有 $Al_2O_3$ 的 $\beta-Si_3N_4$ 的均匀单相固体溶液即称塞龙，其结构命名为 $\beta'-Si_3N_4$。从满足固溶体的电价平衡考虑，组成可以有下面两种模型：

$$\beta Si_6^{24}N_8^{24}\rightarrow\beta' Si_{6-0.75x}^{24-3x}Al_{0.67x}^{2x}O_x^{2x}N_{8-x}^{24-3x}\rightarrow Al_{5.33}^{16}O_8^{16}\rightarrow Al_2O_3 \tag{4-69}$$

$$\beta Si_6^{24}N_8^{24}\rightarrow\beta' Si_{6-Z}^{24-4Z}Al_Z^{3Z}O_Z^{2Z}N_{8-Z}^{24-3Z}\rightarrow Al_6^{18}O_6^{12}N_Z^6\rightarrow Al_2O_3\cdot AlN \tag{4-70}$$

在分析的基础上，断定反应的产物是一个单相的晶体产物；反应式符合式(4－69)模型。$\beta'$产物可表示为 $Si_{6-0.75x}Al_{0.67x}O_xN_{8-x}$，$x$ 值是晶胞中被氧取代的数目，最大值是 6。这样结构模型，是今天工业化的塞龙结构的基础，它的烧结性能好，可以达很高的机械强度和相当高密度的陶瓷材料。

能够生成这样的塞龙固溶体的原因，是与氮化硅的结构有关的。$\beta-Si_3N_4$ 的结构和硅酸盐矿物很相似。在硅酸盐矿物中，都是以 $[SiO_4]^{4-}$ 硅氧四面体为基本的结构单元，以顶角、棱、面不同的连接方式作为骨架构成的。$\beta-Si_3N_4$ 也有和硅氧四面体结构完全相同的硅一氮四面体结构单元(图 4.28)。以这样的四面体为基础，构成 $\beta-Si_3N_4$ 的晶体结构(图 4.29)。$Al_2O_3$ 也能构成四面体结构 $[AlO_4]^{5-}$，在硅酸盐中，$[AlO_4]^{5-}$ 四面体能取代 $[SiO_4]^{4-}$，构成各种铝硅酸盐。只要保持电中性，$[AlO_4]^{5-}$ 也能在氮化硅中发生类似的取代。在 $Si_3N_4$ 中，如果 $Si^{4+}$ 同时被 $Al^{3+}$ 取代，那么 $N^{3-}$ 就能被 $O^{2-}$ 所取代。即 Al—O 键取代了 Si—N 键。电荷的补偿可以通过引进别的原子来达到。像硅酸盐中的 $(Si, Al)O_4$ 四面体一样，氮化硅中生成 $(Si, Al)(O, N)_4$ 四面体。因此作为可逆性置换，可表示为

$$Si^{4+}N^{3-}\Leftrightarrow Al^{3+}O^{2-} \tag{4-71}$$

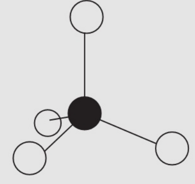


图 4.28 在氮陶瓷中的四面体单元



图 4.29 β-氮化硅($Si_3N_4$)的晶体结构

显然，塞龙的结构特征是(Si，Al)(O，N)$_4$ 四面体，它可以是孤立的单元、环状、层状或三维的网络结构。在这个基础上，形成了各种塞龙，例如Mg塞龙(Mg-Si-Al-O-N)和钇塞龙(Y-Si-O-N)等新材料。

## 本章小结

晶体缺陷是晶体结构的不完整性，影响晶体形成的动力学过程，赋予晶体各种各样的性质或性能。本章主要阐述了结构缺陷存在形式及其形成规律。建立有关缺陷的空间概念，对缺陷进行分类：点缺陷、线缺陷、面缺陷和体缺陷。按其产生的原因分为：热缺陷、杂质缺陷、非化学计量缺陷、电荷缺陷和辐照缺陷等。在上述分类基础上，分别阐述了各种缺陷的产生原因和条件，举例说明控制和利用各种缺陷的方法。






4.1 名词解释：弗伦克尔缺陷与肖特基缺陷；固溶体；非化学计量化合物；刃型位错和螺型位错；伯氏矢量；位错滑移。

4.2 试述晶体结构中点缺陷的类型。以通用的表示法写出晶体中各种点缺陷的表示符号 $CaCl_2$ 中 $Ca^{2+}$ 置换 KCl 中 $K^+$ 或进入到 KCl 间隙中去的两种点缺陷反应表示式。

4.3 在缺陷反应方程式中，所谓位置平衡、电中性、质量平衡是指什么?

4.4 对某晶体的缺陷测定生成能为 84kJ/mol，计算该晶体在 1000K 和 1500K 时的缺陷浓度。

4.5 若已知在 NaCl 晶体中形成一对正负离子空位的形成能 $E_f=2.54eV$，试计算当温度为 296K 时的肖特基缺陷浓度?

4.6 试写出在下列两种情况，生成什么缺陷?缺陷浓度是多少?

① 在 $Al_2O_3$ 中，添加摩尔分数为 0.01%的 $Cr_2O_3$，生成淡红宝石。

② 在 $Al_2O_3$ 中，添加摩尔分数为 0.5%的 NiO，生成黄宝石。

4.7 (a)在 $CaF_2$ 晶体中，弗伦克尔缺陷形成能为 2.8eV，肖特基缺陷的生成能为 5.5eV，计算在 25℃和 1600℃时热缺陷的浓度?

(b) 如果 $CaF_2$ 晶体中，含有百万分之一的 $YF_3$ 杂质，则在 1600℃时 $CaF_2$ 晶体中是热缺陷占优势还是杂质缺陷占优势? 说明原因。

4.8 写出下列缺陷反应式：

(1) NaCl 溶于 $CaCl_2$ 中形成空位型固溶体；

(2) $CaCl_2$ 溶于 NaCl 中形成空位型固溶体；

(3) NaCl 形成肖特基缺陷；

(4) AgI 形成弗伦科尔缺陷 ($Ag^+$ 进入间隙)。

4.9 查出 MgO、CaO、$Al_2O_3$ 和 $TiO_2$ 四种氧化物的正离子半径，电负性及晶体结构类型。(a)按离子大小、电子价、结构类型等因素预计下列各个二元系统，生成固溶体还是

化合物。$MgO-CaO$；$MgO-TiO_2$；$MgO-Al_2O_3$；$CaO-Al_2O_3$；$CaO-TiO_2$；$Al_2O_3-TiO_2$。(b)查阅二元相图，校核预计结果的正确性。

4.10 试写出下列缺陷方程：

(a) $TiO_2 \xrightarrow{Al_2O_3}$

(b) $CaO \xrightarrow{ThO_2}$

(c) $Y_2O_3 \xrightarrow{MgO}$

(d) $Al_2O_3 \xrightarrow{ZrO_2}$

4.11 试写出少量 MgO 掺杂到 $Al_2O_3$ 中，少量 $YF_3$ 掺杂到 $CaF_2$ 中的缺陷方程。①判断方程的合理性。②写出每一方程对应的固溶式。

4.12 ZnO 是六方晶系，$a=0.3242$nm，$b=0.5195$nm，每个晶胞中含两个 ZnO 分子，测得晶体密度分别为 5.74g/cm$^3$、5.606g/cm$^3$，求这两种情况下各产生什么形式的固溶体?

4.13 对于 MgO、$Al_2O_3$ 和 $Cr_2O_3$，其正、负离子半径比分别为 0.47、0.36 和 0.40。$Al_2O_3$ 和 $Cr_2O_3$ 形成连续固溶体。①这个结果可能吗？为什么？②试预计，在 $MgO-Cr_2O_3$ 系统中的固溶度是有限还是很大？为什么？

4.14 $Al_2O_3$ 在 MgO 中将形成有限固溶体，在低共熔温度 1995℃时，约有质量分数为 18%$Al_2O_3$ 溶入 MgO 中，MgO 单位晶胞尺寸减小。试预计下列情况下密度的变化。

①$Al^{3+}$为间隙离子；②$Al^{3+}$为置换离子。

4.15 用 0.2mol$YF_3$ 加入 $CaF_2$ 中形成固溶体，实验测得固溶体的晶胞参数 $a=0.55$nm，测得固溶体密度 $\rho=3.64$g/cm$^3$，试计算说明固溶体的类型(元素的相对原子质量：M(Y)=88.90；M(Ca)=40.08；M(F)=19.00)。

4.16 $YF_3$ 添加到 $CaF_2$ 中形成的固溶体，经 X 射线衍射，被证实是属于负离填式缺陷模型。请计算当含有 10%的 $YF_3$ 时，该固溶体的密度是多少?

4.17 对磁硫铁矿进行化学分析，按分析数据的 Fe/S 计算，得出两种可能的成分：$Fe_{1-x}S$ 和 $FeS_{1-x}$，前者意味着 Fe 是空位的缺陷结构，后者 Fe 是被置换。设计一种试验方法以确定该矿物究竟属于哪一类成分。

4.18 在面心立方空间点阵中，面心位置的原子数比立方体顶角位置的原子数多三倍。原子 B 溶入 A 晶格的面心位置中，形成置换固溶体，其成分应该是 $A_3B$ 还是 $A_2B$？为什么？

4.19 $CeO_2$ 为萤石结构，其中加入 15%（摩尔分数）CaO 形成固溶体，测得固溶体密度 $d=7.01$g/cm$^3$。晶胞参数 $a=0.5417$nm，试通过计算判断生成的是哪一种类型固溶体，已知原子量 Ce=140.2，Ca=40.08，O=16.0。

4.20 非化学计量缺陷的浓度与周围气氛的性质、压力大小相关，如果增大周围氧气的分压，非化学计量化合物 $Fe_{1-x}O$、$UO_{2+x}$ 及 $Zn_{1+x}O$ 的密度将发生怎样变化？增大还是减少，为什么?

4.21 非化学计量化合物 $Fe_xO$ 中，$Fe^{3+}/Fe^{2+}=0.1$(离子数比)，求 $Fe_xO$ 中的空位浓度及 $x$ 值。

4.22 非化学计量氧化物 $Ti_{2-x}O$ 的制备强烈依赖于氧分压和温度。①试列出其缺陷反应式；②求其缺陷浓度表达式。

4.23 某种 NiO 是非化学计量的，如果 NiO 中 $Ni^{3+}/Ni^{2+}=10^{-4}$，问每立方米中有多

少载流子?

4.24　在大多数简单氧化物中观察到位错，而且事实上难于制备位错密度小于 $10^4 cm^{-2}$ 的晶体。在比较复杂的氧化物中，如石榴石(如钇铝石榴石 $Y_3Al_5O_{12}$、$Gd_3Ga_5O_{12}$)却易于制成无位错的单晶，为什么?

4.25　晶格常数等于 0.361nm 的面心立方晶体，计算 2°的对称倾斜晶界中的位错间距。



# 第5章

# 熔体和非晶态固体




| 知识要点 | 掌握程度 | 相关知识 | 应用方向 |
|---|---|---|---|
| 熔体结构 | 理解、掌握 | 熔体、玻璃、晶体及气体结构上的差别，玻璃通性 | 非晶体结构和性能关系 |
| 非晶态固体结构模型 | 理解 | 微晶模型、无规则网络模型 | 对一些实验结果进行解释 |
| 非晶态固体的形成 | 熟悉 | 动力学条件，热力学条件 | 指导非晶态材料制备工艺 |
| 玻璃类型与实例 | 了解、理解 | 石英玻璃、氧化硼玻璃、磷酸盐玻璃、锗酸盐玻璃、逆性玻璃、玻璃陶瓷等，玻璃的相关性质 | 指导玻璃工艺，改善玻璃相关性能 |

### 导入案例

玻璃在日常生活中很常见，汽车、火车的车窗玻璃有特殊的要求，即破碎后不产生锋利的碎玻璃，这就是钢化玻璃，它是普通玻璃经过均匀加热到接近软化点时进行急冷处理，使玻璃内部产生强大的永久内应力，内层的张应力和外层的压应力处于稳定的应力平衡状态。钢化玻璃改变了传统玻璃原有的物理性能，具有优异性能：①安全性：钢化玻璃在遭受外力破碎后成类似蜂窝状的碎小钝角颗粒，对人体不会造成重大伤害；②机械强度高：抗冲击、抗弯强度高；③热稳定性：钢化玻璃的热稳定性好，比普通玻璃更能承受温度的急速变化，耐热冲击性能好。








非晶态和玻璃态常作同义语，但很多非晶态有机材料及非晶态金属和合金通常并不称为玻璃，故非晶态含义应该更广些。玻璃一般特指从液态凝固下来，结构上与液态连续的非晶态固体。由于在结构上都至少在长距离范围具有无序性，熔体和玻璃态是相互联系、性质相近的两种聚集状态，这两种聚集状态对无机材料的形成和性质起着十分重要的作用。如传统玻璃就是由玻璃原料加热成熔融态冷却而成，陶瓷液相参与的烧结，耐火材料中高温熔融相是决定其高温性能的重要因素，水泥熟料中熔融相的量和影响水泥性质的游离 CaO 含量密切相关，珐琅和釉的质量决定于熔融相与金属或瓷坯的物理化学作用等。本章主要内容是涉及与陶瓷材料密切相关的玻璃态的结构、形成条件及性能等方面的内容。

## 5.1 熔体的结构

熔体是指加热到较高温度才能液化的物质的液体，熔体或液体是介于气体和晶体之间的一种物质状态。大量事实证明，熔体和晶体更相似，X 射线衍射图谱在这方面最有说服力。根据二氧化硅的四种聚集状态的 X 射线衍射实验结果(图 5.1)分析，当衍射角 $\theta$ 很小时，气体的散射强度很大，熔体和玻璃无显著散射现象；当 $\theta$ 角增大时，在对应于石英晶体的衍射峰位置，熔体和玻璃体均呈弥散状的散射强度最高值。这说明熔体与玻璃体结构很相似，它们的结构中存在着近程有序的区域。

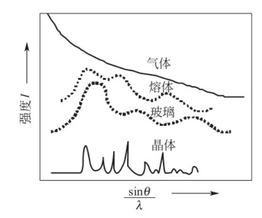



图 5.1 $SiO_2$ 不同聚集状态的 X 射线衍射图谱

熔体结构的特点是熔体内部存在着近程有序区域，熔体是由晶体在高温分化的大大小小的近程有序的熔体聚合体构成的。熔体的结构与熔体组成和温度有密切的关系。以硅酸盐熔体结构为例分析熔体组成、温度与结构的变化关系。

与其他熔体不同的是硅酸盐熔体倾向于形成相当大的、形状不规则的、短程有序的离子聚合体，其结构特点如下。

① 熔体中有许多聚合程度不同的硅氧负离子集团平衡共存，这类聚合体的种类、大小和复杂程度随熔体的组成和温度而变。温度一定，一定组成的熔体则存在着相应的聚合体，聚合体随氧硅比减小而增加，聚合反应如下：

$$[SiO_4]^{4-}+[Si_nO_{3n+1}]^{(2n+2)-}\Leftrightarrow[Si_{n+1}O_{3n+4}]^{(2n+4)-}+O^{2-}$$

② 熔体中含有硼、锗、磷、砷等氧化物时也会形成类似的聚合，聚合度也随氧与它们的比率及温度而改变。

③ 熔体中含有 $Al^{3+}$ 时，$Al^{3+}$ 不能独立形成硅酸盐类型的负离子集团，但它能与 $Si^{4+}$ 置换，进入聚合结构之中，这时的熔体结构不会发生显著改变。

④ 当硅酸盐熔体中含有离子半径大而电荷小的碱金属阳离子如 $K^+$、$Na^+$ 时，由于这些阳离子与氧离子间的键强比硅与氧间键强弱得多，氧离子容易被硅夺去，导致一定数量的硅氧负离子集团中的桥氧键断裂，负离子集团解体而变小，聚合程度降低，这类离子或氧化物改变了硅酸盐熔体的结构。

⑤ 如果在硅酸盐熔体中存在某些碱土金属氧化物，如 MgO、CaO、FeO 等，这些氧化物中的阳离子与氧都有较强的键合，以致它们周围的氧难以被硅夺去，而在熔体中出现了独立的 R－O(R 代表某些碱土金属阳离子)离子聚集区域，这个区域的硅相对较少；而熔体中其余区域相对为硅氧富集区域，R 离子较少，这样在熔体中出现了两种或两种以上组成和结构不同的液相区域分离共存的现象。硅酸盐熔体中这种分成两种或两种以上的不相混溶液相的现象，称为分相现象。氧和各种阳离子间的键强近似地决定于阳离子电荷与其半径之比($Z/r$)，这个比值越大，熔体分离成两种不混溶的液滴的倾向越明显。$Sr^{2+}$、$Mg^{2+}$、$Ca^{2+}$ 等正离子的 $Z/r$ 比值大，容易导致熔体分相，$K^+$、$Cs^+$、$Rb^+$ 的 $Z/r$ 比值较小，不易导致熔体分相，但 $Li^+$ 的半径小，会使硅氧熔体中出现很小的第二液相的液滴，造成乳光现象。



## 5.2 玻璃的通性

玻璃是由玻璃原料经过加热、熔融、快速冷却而形成的一种无定形的非晶态固体。除了熔融法以外，气相沉积法、水解法、高能射线辐射法、冲击波法、溅射法等也可以制备玻璃。

无机玻璃的宏观特征是在常温下能保持一定的外形，硬度较高，脆性大，破碎时具有贝壳状断面，对可见光透明度好。玻璃除了具有这些一般性能之外，还具有不同于晶体的玻璃的通性。

1. 各向同性

均质玻璃体其各个方向的性质，如折射率、硬度、弹性模量、热膨胀系数等性能都是相同的。

2. 介稳性

当熔体冷却为玻璃时，其状态不是处于最低的能量状态。它能较长时间在低温下保留高温时的结构而不变化，因而为介稳状态或具有介稳的性质，含有过剩内能。熔体冷却过程中物质内能 $Q$ 与体积 $V$ 变化如图 5.2 所示。在结晶情况下，内能与体积随温度变化如折线

ABCD 所示。而过冷却形成玻璃时的情况如折线 ABKFE 所示的过程变化。由图可见，玻璃态内能大于晶态。

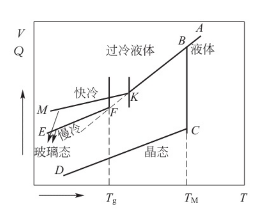



**图 5.2 物质体积与内能随温度变化示意图**

从热力学角度看，玻璃态是一种高能量状态，它必然有向低能量状态转变的趋势，即有析晶的可能。但在常温下，玻璃黏度非常大，使得玻璃态自发转变为晶态的速率非常小，从动力学观点来看，它又是稳定的。

3. 熔融态向玻璃态转化的可逆与渐变性

当熔体向固体转变时，若是析晶过程，当温度降至 $T_M$(熔点)时，随着新相的出现，会同时伴随体积、内能的突然下降与黏度的剧烈上升。若熔融物凝固成玻璃的过程，开始时熔体体积和内能曲线以与 $T_M$ 以上大致相同的速率下降直至 $F$ 点(对应温度 $T_g$)，熔体开始固化。$T_g$ 称为玻璃形成温度(或称脆性温度)，继续冷却，体积和内能降低程度较熔体小，因此，曲线在 $F$ 点出现转折。当玻璃组成不变时，此转折与冷却速度有关。冷却越快，$T_g$ 也越高。例如，曲线 $ABKM$ 由于冷却速度快，$K$ 点比 $F$ 点提前。因此，当玻璃组成一定时，其形成温度 $T_g$ 应该是一个随冷却速度而变化的温度范围。低于此温度范围体系呈现为固体的状态称为玻璃，而高于此温度范围它就是熔体。

因而玻璃无固定的熔点，而只有熔体-玻璃体可逆转变的温度范围。各种玻璃的转变范围有多宽取决于玻璃的组成，它一般波动在几十至几百摄氏度之间。如石英玻璃在 1150℃，而钠硅酸盐玻璃在 500～550℃。虽然不同组成的玻璃其转变温度相差可达几百摄氏度，但不论何种玻璃与 $T_g$ 温度对应的黏度均为 $10^{11}$～$10^{12}$ Pa·s。玻璃形成温度 $T_g$ 是区分玻璃和其他非晶态固体(如硅胶、树脂、非熔融法制得新型玻璃)的重要特征。一些非传统玻璃往往不具有这种可逆性，它们不像传统玻璃那样是析晶温度 $T_M$ 高于转变温度 $T_g$，而是 $T_g$ 大于 $T_M$。例如许多用气相沉积等方法制备的 Si、Ge 等无定形薄膜其 $T_M$ 就低于 $T_g$，即加热到 $T_g$ 之前就会产生析晶的相变，虽然它们在结构上也属于玻璃态，但在宏观特性上与传统玻璃有一定的差别。故而习惯上称这类物质为无定形物。



4. 熔融态向玻璃态转化时，物理、化学性质随温度变化的连续性

熔融态向玻璃态转化或加热的相反转变过程时物理和化学性质随温度的变化是连续性的。图 5.3 表示玻璃性质随温度变化的关系。由图可见，玻璃性质随温度的变化可分为三类。第一类，性质如玻璃的电导、比容、热函等是按Ⅰ曲线变化。第二类，性质如热容、膨胀系数、密度、折射率等是按曲线Ⅱ变化的。第三类，性质如导热系数和一些机械性质(弹性常数等)如曲线Ⅲ所示。从图中可看到曲线可划分为三段：$ab(a'b')$——低温阶段，几乎呈直线关系；$cd(c'd')$——高温阶段，也几乎呈直线关系；$bc(b'c')$——中温阶段，在这个范围内玻璃的物理化学性质变化加剧或出现极值(曲线Ⅲ中 $b''c''$ 段)。在玻璃性质随温度逐渐变化的曲线上特别要指出两个特征温度 $T_g$ 和 $T_f$。

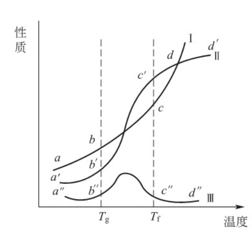



**图 5.3 玻璃性质随温度的变化**

(1) 脆性温度 $T_g$。它是玻璃出现脆性的最高温度，由于在这个温度下可以消除玻璃制品因不均匀冷却而产生的内应力，所以也称为退火温度上限。$T_g$ 温度相应于性质与温度曲线上低温直线部分开始转向弯曲部分的温度(即图 5.3 中 $b$、$b'$、$b''$点)。

(2) 软化温度 $T_f$。它是玻璃开始出现液体状态典型性质的温度，指玻璃在自重的作用下开始出现形变的温度。无论玻璃组成如何，在 $T_f$ 时相应的玻璃黏度约为 $10^8$ Pa・s。$T_f$ 也是玻璃可拉成丝的最低温度。$T_f$ 温度相应于曲线弯曲部分开始转向高温直线部分的温度(即图 5.3 中的 $c$、$c'$、$c''$点)。

(3) 反常间距 $T_g \sim T_f$。又称为转变温度范围。$T_g$ 以下的低温段为固体状态和 $T_f$ 以上的高温段为熔体状态，它们的结构随温度是逐渐变化的，其在性质-温度变化曲线几乎成直线关系。而在 $T_g$ 和 $T_f$ 温度范围内(即转变温度范围或反常间距)是固态玻璃向玻璃熔体转变的区域，结构随温度急速的变化，因而性质随之突变，由此可见，$T_g \sim T_f$ 是玻璃转变特有的过渡温度范围，对于控制玻璃的性质有着重要的意义。

任何物质不论其化学组成如何，只要具有上述四个特性都称为玻璃。

## 5.3　玻璃的结构

玻璃的性质不但与化学组成有关，与它的结构也密切相关，研究玻璃的结构有助于进一步了解玻璃的性质和特点。玻璃结构是指玻璃中质点在空间的几何配置、有序程度及它们彼此间的结合状态。由于玻璃结构的复杂性，至今尚未提出一个统一和完善的玻璃结构理论。目前最主要的、广为接受的玻璃结构学说是微晶学说和无规则网络学说。

### 1. 微晶学说

前苏联学者列别捷夫在 1921 年提出微晶学说。他曾对硅酸盐玻璃进行加热和冷却，并分别测出不同温度下玻璃的折射率。无论是加热还是冷却，玻璃的折射率在 573℃左右都会发生急剧变化。而 573℃正是 α-石英与 β-石英的晶型转变温度。这种现象对不同玻璃都有一定的普遍性。因而他推断这种变化应该和玻璃内部结构的变化有关，于是提出了玻璃结构的微晶学说。其要点如下：

(1) 玻璃是由无数“微晶”分散在无定形介质中。

(2) 所谓“微晶”不同于具有正常晶格的微晶体，而是带有点阵变形的有序区域。

(3) 从“微晶”区域到无定形区域是逐渐过渡的，两者之间无明显界限。

(4)“微晶”的化学性质取决于玻璃的化学组成。这些“微晶”可以是一定组成的化合物，也可以是固溶体。

总之，“微晶”学说认为玻璃的结构是由与该玻璃成分一致的晶态化合物组成的，但这个晶态化合物的尺度远比一般多晶体的晶粒为小。这个学说揭示了玻璃结构的微观不均匀性和近程有序性。

### 2. 无规则网络学说

1932 年德国学者扎哈里阿森基于玻璃与同组成晶体机械强度的相似性，应用晶体化学的成就，提出了无规则网络学说。

他认为，玻璃的结构与相应的晶体结构相似，可以用三维空间网络结构的形式来描述，

所有氧化物玻璃结构中，这种网络是由离子多面体——三角体［$MO_3$］或四角体［$MO_4$］构成，这些多面体相互间通过角顶上的公共氧搭桥——常称“氧桥”，构成向三维空间发展的无规则连续网络。但由于网络中离子多面体间作不规则排列，故玻璃结构与晶体结构又有所不同，如图5.4(a)、(b)所示。扎哈里阿森还提出玻璃和其相应的晶体具有相似的内能，并提出形成氧化物玻璃的四条原则：

(1) 每个氧离子最多与两个网络形成离子相连；

(2) 在中心阳离子周围的配位氧离子数目必须是4或更小；

(3) 氧多面体相互间通过共有角顶相连，而不能共棱或共面；

(4) 每个多面体至少有三个角顶与相邻多面体公共的。

根据无规则网络学说的观点，符合上述条件的氧化物有 $SiO_2$、$B_2O_3$、$P_2O_5$、$V_2O_5$、$As_2O_3$、$Sb_2O_3$ 等，它们都能形成四面体配位，构成网络结构，称为玻璃网络形成剂。如果玻璃中有碱金属氧化物 $R_2O$($Na_2O$、$K_2O$ 等)或碱土金属氧化物 RO(CaO、MgO 等)时，［$SiO_4$］或其他四面体网络结构中的桥氧被切断而出现非桥氧，而 $R^+$ 或 $R^{2+}$ 离子无序地分布在某些被切断的桥氧离子附近的网络外间隙中，如图5.5所示。这类氧化物改变了玻璃的结构，称为玻璃改变剂。若玻璃中含有比碱金属和碱土金属化合价高而配位数小的阳离子，如 $Al_2O_3$、$TiO_2$ 等氧化物，它们的配位数有4或6，如在有 $R^+$ 存在的情况下，$Al^{3+}$ 可以取代 $Si^{4+}$ 进入玻璃的网络结构中，可作为网络形成剂；若不满足上述条件时它又处于网络之外，成为网络改变剂，这类氧化物称为网络中间剂。





图 5.4 石英晶体和石英玻璃结构示意图



图 5.5 钠玻璃结构示意图

3. 玻璃结构与熔体结构的关系

玻璃态是热力学不稳定、动力学稳定的状态，在玻璃的熔融态向玻璃态转变的过程中，由于黏度增长很快、析晶速度很小而保持熔融态的结构，因此，玻璃结构与熔体结构的关系体现在以下几个方面。

(1) 玻璃结构除了与成分有关以外，在很大程度上与硅酸盐熔体形成条件、玻璃的熔融态向玻璃态转变的过程有关，不能以局部的、特定的条件下的结构来代表所有玻璃在任何条件下的结构状态，即不能把玻璃结构看作是一成不变的。

（2）玻璃是过冷的液体，玻璃结构是熔体结构的继续。即玻璃结构与熔体结构有一定的继承性。

（3）玻璃冷却至室温时，它保持着与该温度范围内的某一温度相应的平衡结构状态和性能。即玻璃结构与熔体结构有一定的结构对应性。

## 5.4　非晶态固体的形成

非晶态是物质的一种聚集状态，包括无定形固体、无定形薄膜、玻璃。研究和认识非晶态固体形成以及玻璃的形成规律对揭示玻璃的结构和合成具有特殊性能的新型非晶态固体材料具有重要的理论与实际意义。

### 5.4.1　形成非晶态固体物质与方法

传统玻璃是玻璃原料经加热、熔融和在常规条件下进行冷却而形成的，这是目前玻璃工业生产所大量采用的方法。此法的不足之处是冷却速度比较慢，工业生产一般 40～60K/h，实验室样品急冷达 1～10K/s。这种冷却速度是不能使金属、合金或一些离子化合物形成玻璃态的，目前除传统熔融法以外出现了许多非熔融法，而且熔融法在冷却速率上也有很大的突破，例如溅射冷却或冷冻技术，冷却速率可达 $10^6$～$10^7$℃/s 以上，这使得用传统方法不能得到的玻璃态物质，也可以转变成玻璃。这些方法形成的玻璃应该称为非晶态固体，但为了避免繁琐，非晶态固体和玻璃的名称是混用的。

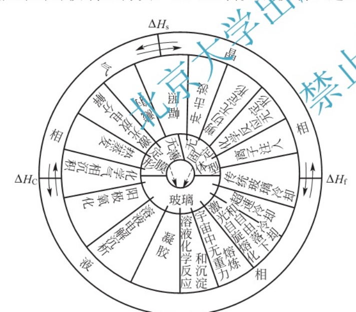



图 5.6　非晶态固体形成

图 5.6 用一组同心圆来归纳各种不同聚集状态的物质向玻璃态转变的方法。图中最外圈是原料的聚集状态，最里圈是产物名称。习惯上把气相转变所得的玻璃态物质称为无定形薄膜；晶相转变所得的玻璃态物质称为无定形固体；液相转变所得的玻璃态物质称为玻璃固体，它们的差别在于形状和近程有序程度不同。图中原料和产物之间的转变用实箭头表示，而无定形态产物聚合成玻璃固体用虚箭头表示。外圈各聚集状态之间的箭头表示各相变热，即升华热、蒸发热和熔解热。

不是所有的物质都能形成非晶态固体，也不是所有的化合物都能形成玻璃。

表 5 - 1 列出能形成玻璃氧化物的元素在周期表中的位置，并分成两组。一种是能形成单一的玻璃氧化物，如 $SiO_2$、$B_2O_3$ 等，以长方框表示。另一种是本身不能形成玻璃，但能同某些氧化物一起形成玻璃，如 $TeO_2$、$SeO_2$、$MoO_3$、$Al_2O_3$、$Ge_2O_3$、$V_2O_5$、$Bi_2O_3$ 等，称为条件形成玻璃氧化物，以方框表示。C 和 N 也是条件形成玻璃元素，这些元素构成的氧化物玻璃就是碳酸盐和硝酸盐玻璃。碳酸盐玻璃必须在高压下熔制，以免 $CO_3^{2-}$ 热分解。硫系玻璃（As - S，As - Se，P - Se，Ge - Se 系统）和硒化物的玻璃形成组成范围较广。这类玻璃有半导体性质，在较低温度时变软，能透红外辐射线。卤化物玻璃中只有氟化铍（$BeF_2$）和氯化锌（$ZnCl_2$），二

者本身能形成单一玻璃。这类玻璃，尤其是氟化物玻璃，以其优异的光学性质获得重要地位，又称离子玻璃。

**表 5-1 形成玻璃氧化物的元素**

| Ⅲ组 | | Ⅳ组 | | Ⅴ组 | | Ⅵ组 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| B | A | B | A | B | A | B | A |
| | B | | C | | N | | O |
| | Al | | Si | | P | | S |
| Sc | Ga | Ti | Ge | V | As | Cr | Se |
| Y | In | Zr | Sn | Nb | Sb | Mo | Te |
| La | Tl | Hf | Pb | Ta | Bi | W | Po |

注：▭表示能单一的形成玻璃氧化物的元素；□表示“有条件的”形成玻璃氧化物的元素。

根据表 5-1～表 5-3 可以看出各种物质形成玻璃可能性的次序，这次序实际上反映了熔体结晶的难易。观察实际玻璃的熔制情况可以发现，硅酸盐、硼酸盐、磷酸盐和石英等熔融体在冷却过程中有可能全部转变为玻璃体，也有可能部分转变为玻璃体而部分转变为晶体，甚至全部转变为晶体。还有，玻璃的分相现象(即玻璃在冷却或热处理过程中内部形成互不相容的两个或两个以上的玻璃相)，这些问题和玻璃形成条件密切相关。因为，自熔体冷却到一个稳定的、均匀的玻璃体一般经过一个析晶温度范围，冷却到凝固点以下，方能形成玻璃体。



**表 5-2 熔融法形成玻璃的物质**

| 种类 | 物质 |
|---|---|
| 元素 | O、S、Se、Te、P |
| 氧化物 | 单一的：$B_2O_3$、$SiO_2$、$GeO_2$、$P_2O_5$、$As_2O_3$、$Sb_2O_3$、$In_2O_3$、$Tl_2O_3$、$SnO_2$、$PbO_2$、$SeO_2$ “有条件的”：$TeO_2$、$SeO_2$、$MoO_3$、$WO_3$、$Bi_2O_3$、$Al_2O_3$、$La_2O_3$、$V_2O_5$、$SO_3$ |
| 硫化物 | B、Ga、In、Tl、Ge、Sn、N、P、As、Sb、Bi、O、Se 的硫化物，$As_2S_3$、$Sb_2S_3$、$CS_2$ |
| 硒化物 | Tl、Si、Sn、Pb、P、As、Sb、Bi、O、S、Te 的硒化物 |
| 碲化物 | Tl、Sn、Pb、Sb、Bi、O、Se、As、Ge 的碲化物 |
| 卤化物 | $BeF_2$、$AlF_3$、$ZnCl_2$、Ag*X*(*X*=Cl、Br、I)、$PbX_2$(*X*=Cl、Br、I)和多组分混合物 |
| 硝酸盐 | $R^{I}NO_3-R^{II}(NO_3)_2$($R^{I}$=碱金属离子，$R^{II}$=碱土金属离子) |
| 碳酸盐 | $K_2CO_3-MgCO_3$ |
| 硫酸盐 | $Tl_2SO_4$、$KHSO_4$、$R_2^{I}SO_4 \cdot R_2^{III}(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$($R^{I}$=碱金属、Tl、$NH_4$ 等)($R^{II}$=Al、Cr、Fe、Co、Ga、In、Ti、V、Mn、Ir 等) |
| 有机化合物 | 简单的：甲苯、3-甲基己烷、2，3-二甲酮、二乙醚、甲醇、乙醇、甘油、葡萄糖等 |
| 水溶液 | 酸、碱、氯化物、硝酸盐、磷酸盐、硅酸盐等 |
| 金属 | $Au_4Si$、$Pd_4Si$、$Te_x-Cu_{25}-Au_5$(特殊急冷法) |

**表 5－3　由非熔融法形成玻璃的物质**

| 原始物质 | 形成主因 | 处理方法 | 实例 |
|---|---|---|---|
| 固体（结晶） | 剪切应力 | 冲击波 | 对石英长石等结晶用爆破法、用铝板等施加 600Kb 冲击波使其非晶化，石英变成 $d=2.22$，$n_d=1.46$ 的玻璃，但在 350Kb 时不能非晶化 |
| | | 磨碎 | 磨细晶体，粒子表面层逐渐非晶质化 |
| | 放射线照射 | 高速中子线 $\alpha$ 粒子线 | 对石英晶体用强度 $1.5\times10^{20}\ cm^{-2}$ 的中子线照射使非晶质化，$d=2.26$、$n_d=1.47$ |
| 液体 | 错体形成 | 加水分解 | Si、B、P、Pb、Zn、Na、K 等金属醇盐酒精溶液加水分解得到胶体，再加热（$T<T_g$）形成单元或多元系统氧化物玻璃 |
| 气体 | 升华 | 真空蒸发 | 在低温基板上用蒸发法形成非晶态薄膜，如 Bi、Ga、Si、Ge、B、Sb、MgO、$Al_2O_3$、$ZrO_2$、$TiO_2$、$Ta_2O_3$、$Nb_2O_3$、$MgF_2$、SiC 等化合物 |
| | | 阴极飞溅和氧化反应 | 在低压氧化气氛中，把金属或合金做成阴极，飞溅在基板上形成 $SiO_2$、$PbO-TeO_3$ 系统薄膜、$PbO-SiO_2$ 系统薄膜、莫来石薄膜等 |
| | 气相反应 | 气相反应 | $SiCl_4$ 加水分解或 $SiH_4$ 氧化形成 $SiO_2$ 玻璃。在真空中加热 $B(OC_2H_3)_3$ 到 700～900℃形成 $B_2O_3$ 玻璃 |
| | | 辉光放电 | 辉光放电制造原子氧气，在低压中分解金属有机化合物，使在基板上形成非晶质氧化物薄膜，该法不需高温，如 $Si(OC_2H_5)_4\rightarrow SiO_2$。此外还可以用微波发生装置代替辉光放电装置 |
| | 电解 | 阳极法 | 利用电解质溶液的电解反应，在阴极上析出非晶质氧化物，如 $Ta_2O_5$、$Al_2O_3$、$ZrO_2$、$Nb_2O_5$ 等 |



### 5.4.2　玻璃形成的条件

1．形成玻璃的热力学条件

熔融体是物质在液相温度以上存在的一种高能量状态。随着温度降低，熔体释放能量大小不同，可以有三种冷却途径：

① 结晶化，即有序度不断增加，直到释放全部多余能量而使整个熔体晶化为止。

② 玻璃化，即过冷熔体在转变温度 $T_g$ 硬化为固态玻璃的过程。

③ 分相，即质点迁移使熔体内某些组成偏聚，从而形成互不混溶的组成不同的两个玻璃相。

玻璃化和分相过程均没有释放出全部的能量，因此与晶化相比，这两个状态都处于能量的介稳状态。大部分玻璃熔体在过冷时，这三种过程总是不同程度地发生。

从热力学观点分析，玻璃态物质总有降低内能向晶态转变的趋势，在一定条件下，通过析晶或分相放出能量使其处于低能量稳定状态。然而，由于玻璃体和晶体两种状态的内能差值不大，故析晶动力较小，因此玻璃这种能量的亚稳态在实际上能够长时间稳定存在。表 5－4 列出了几种硅酸盐晶体和相应组成玻璃体内能的比较。由表可见玻璃体和晶体两种状态的内能差始终很小，以此来判断玻璃形成能力是很困难的，不具一般性。就表 5－4 所列出的几种硅酸盐的高温熔体而言，在冷却过程中由于晶态和玻璃态内能差别小，更容易形成玻璃体，而较难形成晶体。

表5-4 几种硅酸盐晶体与玻璃体的生成热

| 组成 | 状态 | $-\Delta H/(\mathrm{kJ/mol})$ |
|---|---|---|
| $Pb_2SiO_4$ | 晶态 | 1309 |
| | 玻璃态 | 1294 |
| $SiO_2$ | β-石英 | 860 |
| | β-鳞石英 | 854 |
| | β-方石英 | 858 |
| | 玻璃态 | 848 |
| $Na_2SiO_3$ | 晶态 | 1258 |
| | 玻璃态 | 1507 |

2. 形成玻璃的动力学条件

物质的结晶过程归纳为晶核生成速率($I_v$)和晶核生长速率($u$)这两个速率所控制。晶核生成速率 $I_V$ 是指单位时间内单位体积熔体中所生成的晶核数目(个/$cm^3\cdot s$),晶核生长速率 $u$ 是指单位时间内晶体的线增长速率(cm/s)。$I_v$ 与 $u$ 均与过冷度($\Delta T=T_M-T$)有关($T_M$ 为熔点)。图5.7称为物质的析晶特征曲线。由图可见,$I_v$ 与 $u$ 曲线上都存在极大值。如果成核速率与生长速率的极大值所处的温度范围很靠近(图5.7(a)),熔体易析晶而不形成玻璃。反之,熔体就不易析晶而容易形成玻璃(图5.7(b))。通常将两曲线重叠的区域(图5.7中阴影部分)称为析晶区域或玻璃不易形成区域。如果熔体在玻璃形成温度($T_g$)附近黏度很大,这时形核和晶核生长的阻力都很大,此类熔体易形成过冷液体而不易析晶。因此,熔体是析晶还是形成玻璃与过冷度、黏度、成核速率、生长速率均有关。



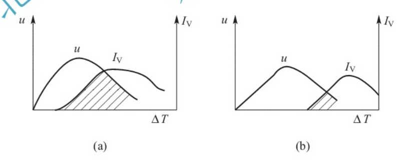



图5.7 成核速率和生长速率与过冷度的关系

尤曼在1969年将冶金工业中使用的3T或T-T-T图(Time-Temperature-Transformation)方法应用于玻璃转变并取得很大成功,目前已经成为玻璃形成动力学理论中的重要方法之一。

判断一种物质能否形成玻璃,首先必须确定玻璃中可以检测到的晶体的最小体积,然后再考虑熔体究竟需要多快的冷却速度才能防止这一结晶量的产生,从而获得检测上合格的玻璃。实验证明,当晶体混乱地分布于熔体中时,晶体的体积分数(晶体体积/玻璃总体积,$V^\beta/V$)为 $10^{-6}$ 时,刚好为仪器可探测出来的浓度。根据相变动力学理论,通过式(5-1)估计防止一定的体积分数的晶体析出所必需的冷却速率。

$$V^\beta/V\approx\frac{\pi}{3}I_v u^3 t^4 \tag{5-1}$$

式中，$V^\beta$ 为析出晶体体积；$V$ 为熔体体积；$I_v$ 为成核速率；$u$ 为晶体生长速率；$t$ 为时间。

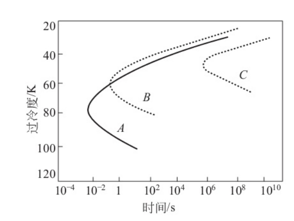



**图 5.8　结晶体积分数为 $10^{-6}$ 时具有不同熔点的物质的 3*T* 曲线**

$A$—$T_m$ 为 365.6K；

$B$—$T_m$ 为 316.5K；$C$—$T_m$ 为 276.6K

如果只考虑均匀形核，为避免得到 $10^{-6}$ 体积分数的晶体，可从式(5－1)通过绘制 3T 曲线来估算必须采用的冷却速率。绘制这种曲线首先选择一个特定的结晶分数，在一系列温度下计算成核速率和晶体生长速率。把计算得到的 $I_v$、$u$ 代入式(5－1)，求出对应的时间 $t$。用过冷度($\Delta T = T_M - T$)为纵坐标，冷却时间 $t$ 为横坐标作出 3T 图。图 5.8 示出了这类图的实例。由于结晶驱动力(过冷度)随温度降低而增加，原子迁移率随温度降低而降低，因而造成 3T 曲线弯曲而出现头部突出点。图中 3T 曲线凸面部分为该熔点的物质在一定过冷度下形成晶体的区域，而 3T 曲线凸面部分外围是一定过冷度下形成玻璃体的区域。3T 曲线头部的顶点对应了析出晶体体积分数为 $10^{-6}$ 时的最短时间。

为避免形成给定的晶体分数，所需要的冷却速率(临界冷却速率)可由式(5－2)粗略计算出来：

$$\left(\frac{dT}{dt}\right)_c \approx \frac{\Delta T_n}{\tau_n} \tag{5－2}$$

式中，$\Delta T_n$ 为过冷度($\Delta T_n = T_M - T_n$)；$T_n$ 和 $\tau_n$ 分别为 3T 曲线头部之顶点所对应的过冷度和时间。

用晶体体积分数为 $10^{-6}$ 时计算得到临界冷却速率来比较不同物质形成玻璃的能力，若临界冷却速率大，则形成玻璃困难而析晶容易。

由式(5－1)可以看出，3T 曲线上任何温度下的时间仅仅随($V^\beta/V$)的 1/4 次方变化。因此，形成玻璃的临界冷却速率对析晶晶体的体积分数是不敏感的。这样有了某熔体 3T 图，对该熔体求冷却速率才有普遍意义。

形成玻璃的临界冷却速率是随熔体组成而变化的。表 5－5 列举了几种化合物生成玻璃的性能。

**表 5－5　几种化合物生成玻璃的性能**

| 性能 | 化合物 | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $SiO_2$ | $GeO_2$ | $B_2O_3$ | $Al_2O_3$ | $As_2O_3$ | $BeF_2$ | $ZnCl_2$ | LiCl | Ni | Se |
| $T_M$/℃ | 1710 | 1115 | 450 | 2050 | 280 | 540 | 320 | 613 | 1380 | 225 |
| $\eta(T_M)$/dPa·s | $10^7$ | $10^6$ | $10^5$ | 0.6 | $10^5$ | $10^6$ | 30 | 0.02 | 0.01 | $10^3$ |
| $T_g/T_M$ | 0.74 | 0.67 | 0.72 | ～0.5 | 0.75 | 0.67 | 0.58 | 0.3 | 0.3 | 0.65 |
| $dT/dt$/(℃/s) | $10^{-5}$ | $10^{-2}$ | $10^{-6}$ | $10^3$ | $10^{-5}$ | $10^{-6}$ | $10^{-1}$ | $10^8$ | $10^7$ | $10^{-3}$ |

表 5－5 中数据显示，凡是熔体在熔点时具有高的黏度，并且黏度随温度降低而剧烈地增高，这就使析晶势垒升高。这类熔体容易形成玻璃。而一些在熔点附近黏度很低的熔体，如 LiCl、金属 Ni 等易析晶而不易形成玻璃。$ZnCl_2$ 只有在快速冷却条件下才生成玻璃。

表 5－5 数据还显示，玻璃化转变温度 $T_g$ 与熔点 $T_M$ 之间的相关性($T_g/T_M$)也是判别能否形成玻璃的标志。转变温度 $T_g$ 是与动力学有关的参数，它是由冷却速率和结构调整速率的相

对大小确定。对于同一种物质，其转变温度越高，表明冷却速率越快，越有利于形成玻璃，对于不同物质，则应综合考虑 $T_g/T_M$ 值。图 5.9 列出了一些化合物的熔点与转变点的关系，图中直线为 $T_g/T_M=2/3$。由图 5.9 可知，易生成玻璃的氧化物位于直线的上方，而较难形成玻璃的氧化物，特别是金属合金则位于直线的下方。

黏度和熔点是生成玻璃的重要标志，冷却速率是形成玻璃的重要条件。但这些毕竟是反映物质内部结构的外部属性。因此，从物质内部的化学键特性、质点的排列状况等去探求才能得到本质的解释。

**图 5.9　一些化合物的熔点($T_M$)和转变点温度($T_g$)的关系**

3. 玻璃形成的结晶化学条件

上一节中讲述的动力学问题是玻璃形成的外在条件，玻璃形成规律还需从其内在结构——负离子团的大小，结构的堆积排列状况、化学键的类型和强度等物质的根本性质来探求。

从硅酸盐、硼酸盐、磷酸盐等无机熔体转变为玻璃时，熔体的结构含有多种负离子集团，这些集团可能时分时合。随着温度下降，聚合过程渐占优势，而后形成大型负离子集团。以硅酸盐为例，这种大型负离子集团可以看作由不等数目的 $[SiO_4]^{4-}$ 以不同的连接方式歪扭地聚合而成，宛如歪扭的链状或网络结构。

不同 O/Si 比对应着一定的聚集负离子团结构，形成玻璃的倾向大小和熔体中负离子团的聚合程度有关。聚合程度越低，越不易形成玻璃；聚合程度越高，特别当具有三维网络或歪扭链状结构时，越容易形成玻璃。

硼酸盐、锗酸盐、磷酸盐等无机熔体中，也可采用类似硅酸盐的方法，根据 O/B、O/Ge、O/P 比来粗略估计负离子集团的大小。根据实验，形成玻璃的 O/B、O/Si、O/Ge、O/P 比有最高限值，见表 5-6。这个限值表明熔体中负离子集团只有以高聚合的歪曲链状或环状方式存在时，方能形成玻璃。

**表 5-6　形成硼酸盐、硅酸盐等玻璃的 O/B、O/Si 等比值的最高限值**

| 与不同系统配合加入的氧化物 | 硼酸盐系统 O/B | 硅酸盐系统 O/Si | 锗酸盐系统 O/Ge | 磷酸盐系统 O/P |
|---|---|---|---|---|
| $Li_2O$ | 1.9 | 2.55 | 2.30 | 3.25 |
| $Na_2O$ | 1.8 | 3.40 | 2.60 | 3.25 |
| $K_2O$ | 1.8 | 3.20 | 3.50 | 2.90 |
| MgO | 1.95 | 2.70 | — | 3.25 |
| CaO | 1.90 | 2.30 | 2.55 | 3.10 |
| SrO | 1.90 | 2.70 | 2.65 | 3.10 |
| BaO | 1.85 | 2.70 | 2.40 | 3.20 |

许多玻璃工作者从原子或离子相互作用的化学键本质寻找和这些玻璃形成问题的直接关系。

(1) 键强。氧化物的键强是决定其能否形成玻璃的重要条件。孙光汉首先于 1947 年提出可以用元素与氧结合的单键强度大小来判断氧化物能否生成玻璃。他首先计算出各种化合

物的分解能，并以该种化合物的配位数除之，得出的商数即为单键能。各种氧化物的单键能数值列于表 5－7 中。

**表 5－7　一些氧化物的单键强度与形成玻璃的关系**

| 元素 | 每个 $MO_2$ 的分解能 $E$/kJ | 配位数 | M—O 单键能/kJ | $E_{M-O}/T_M$ | 类型 | 元素 | 每个 $MO_2$ 的分解能 E/kJ | 配位数 | M—O 单键能/kJ | $E_{M-O}/T_M$ | 类型 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| B | 1490 | 3 | 498 | 1. 36 | | Na | 502 | 6 | 84 | | |
| | | 4 | 373 | | | K | 482 | 9 | 54 | | |
| St | 1775 | 4 | 444 | 0. 44 | | Ca | 1076 | 8 | 134 | 0. 10 | |
| Ge | 1805 | 4 | 452 | 0. 65 | | Mg | 930 | 6 | 155 | 0. 11 | |
| P | 1850 | 4 | 465～369 | 0. 87 | 网络形成体 | Ba | 1089 | 8 | 136 | 0. 13 | |
| V | 1880 | 4 | 469～377 | 0. 79 | | Zn | 603 | 4 | 151 | | |
| As | 1461 | 4 | 364～293 | | | Pb | 607 | 4 | 151 | | |
| Sb | 1420 | 4 | 356～360 | | | Li | 603 | 4 | 151 | | 网络变性体 |
| Zr | 2030 | 6 | 339 | | | Sc | 1515 | 6 | 253 | | |
| Zn | 603 | 2 | 302 | 0. 28 | | La | 1696 | 7 | 242 | | |
| Pb | 607 | 2 | 306 | | | Y | 1670 | 8 | 209 | | |
| Al | 1505 | 6 | 205 | | 中间体 | Sn | 1164 | 6 | 193 | | |
| Be | 1047 | 4 | 264 | | | Ga | 1122 | 6 | 188 | | |
| Zr | 2031 | 8 | 255 | | | Rh | 482 | 10 | 48 | | |
| Cd | 498 | 2 | 251 | | | Cs | 477 | 12 | 40 | | |



根据单键能的大小，可将不同氧化物分为以下三类：

① 玻璃网络形成体(正离子为网络形成离子)，其单键强度＞335kJ/mol。这类氧化物能单独形成玻璃。

② 网络改变体(正离子称为网络改变离子)，其单键强度＜250kJ/mol。这类氧化物不能形成玻璃。但能改变网络结构，从而使玻璃性质改变。

③ 网络中间体(正离子称为网络中间离子)，其单键强度介于 250～335kJ/mol。这类氧化物的作用介于玻璃形成体和网络改变体两者之间。

表 5－7 说明，氧化物熔体中配位多面体能否以负离子团存在而不分解成相应的个别离子，主要与正离子和氧形成键的键强密切相关。键强越强的氧化物熔融后负离子团也越牢固，因此，键的破坏和重新组合也越困难，成核位垒越高，也就不易析晶而易形成玻璃。

劳森(Rawson)进一步发展了孙氏理论，认为玻璃形成能力不仅与单键能有关，还与破坏原有键使之析晶所需的热能有关，提出用单键强度除以各种氧化物的熔点的比率来衡量玻璃形成的倾向。这样，单键强度越高，熔点越低的氧化物越易于形成玻璃。表 5－7 列出了部分氧化物的这一数值。凡氧化物的单键能/熔点大于 0.42kJ/(mol・K)称为网络形成体；单键能/熔点小于 0.125 J/(mol・K)则称为网络变性体；数值介于两者之间的称为网络中间体。此判据把物质的结构与其性质结合起来考虑，使网络形成体和网络变体之间的差别更加

明显的反映出来。劳森依此判据解释 $B_2O_3$ 易形成稳定的玻璃而难以析晶的原因是由于 $B_2O_3$ 的单键能/熔点比值在所有氧化物中最高。劳森的判据有助于理解二元或多元系统中组成落在低共熔点或共熔界线附近时，易形成玻璃的原因。

(2) 键型。化学键的特性是决定物质结构的主要因素，因而对玻璃的形成有着重要的影响。一般来说，具有极性共价键和半金属共价键的离子才能生成玻璃。

离子键化合物(如 NaCl、$CaF_2$)在熔融状态以正、负离子形式单独存在，流动性很大，凝固时靠静电引力迅速组成晶格。离子键作用范围大，又无方向性，且离子键化合物具有较高的配位数(6、8)，离子相遇组成晶格的概率较高，很难形成玻璃。所以，一般离子键化合物析晶活化能小，在凝固点黏度很低，很难形成玻璃。

金属键物质如单质金属或合金，在熔融时失去联系较弱的电子后，以正离子状态存在。金属键无方向性和饱和性，并在金属晶格内出现最高配位数 12，原子相遇组成晶格的概率最大，最不易形成玻璃。

纯粹共价键化合物多为分子结构。在分子内部原子以共价键连接，分子间是无方向性的范德华力。一般在冷却过程中质点易进入点阵而构成分子晶格。因此以上三种键型都不易形成玻璃。

当离子键和金属键向共价键过渡时，通过强烈的极化作用，化学键具有方向性和饱和性趋势，在能量上有利于形成一种低配位数(3、4)或一种非等轴式构造，有 sp 电子形成杂化轨道，并构成 $\sigma$ 键和 $\pi$ 键，称为极性共价键。这种混合键既具有共价键的方向性和饱和性、不易改变键长和键角的倾向，促进生成具有固定结构的配位多面体，构成玻璃的近程有序；又具有离子键易改变键角、易形成无对称变形的趋势，促进配位多面体不按一定方向连接的不对称变形，构成玻璃远程无序的网络结构。因此极性共价键的物质比较易形成玻璃态。同样，金属键向共价键过渡的混合键称为金属共价键。在金属中加入半径小电荷高的半金属离子($Si^{4+}$、$P^{5+}$、$B^{3+}$等)或加入场强大的过渡金属原子产生强烈的极化作用，形成 spd 或 spdf 杂化轨道，形成金属和加入元素组成的原子团，类似于 [$SiO_4$] 四面体，也可形成金属玻璃的近程有序，但金属键的无方向性和无饱和性则使这些原子团之间可以自由连接，形成无对称变形的趋势从而产生金属玻璃的远程无序。



综上所述，形成玻璃必须具有离子键或金属键向共价键过渡的混合键型。一般地说，阴、阳离子的电负性差 $\Delta X$ 在 1.5～2.5 之间。其中，阳离子具有较强的极化能力；单键强度(M—O)大于 335 kJ/mol，成键时 sp 电子形成杂化轨道。这样的键型在能量上有利于形成一种低配位数的负离子团构造(如 $[SiO_4]^{4-}$、$[BO_3]^{3-}$)或结构键(如 [Se—Se—Se]、[S—As—S])，它们互成层状、链状和架状，在熔融时黏度很大，冷却时分子团聚集易形成无规则的网络，因而容易形成玻璃。

## 5.5 常见玻璃类型与实例

### 5.5.1 硅酸盐玻璃

1. *石英玻璃*

石英玻璃是硅酸盐玻璃的基础，研究硅酸盐玻璃首先要了解石英玻璃结构。

石英玻璃是由硅氧四面体［$SiO_4$］以顶角相连而组成的三维架状玻璃。石英玻璃的径向原子分布曲线如图5.10所示。由第一峰位置指出硅原子与氧原子的Si—O距离为0.162nm，第二峰近似为氧与氧距离0.265nm，这两个峰与石英晶体中硅氧距离很接近。石英玻璃与石英晶体在两个硅氧四面体之间键角的差别如图5.11所示。石英玻璃Si—O—Si键角分布在120°～180°的范围内，中心在145°，键角的分布范围要比石英晶体宽，而Si—O和O—O的距离在玻璃中的均匀性几乎与相应的晶体中一样。由于Si—O—Si键角变动范围大，使石英玻璃中［$SiO_4$］四面体排列成无规则网络结构，而不像方石英晶体中四面体有良好的对称性。

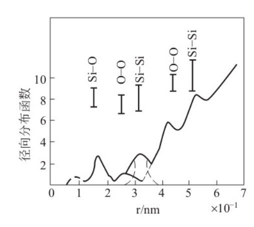
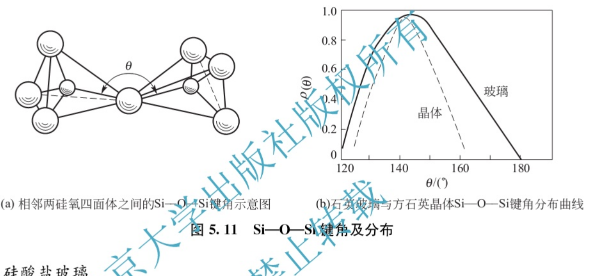



**图5.10　石英玻璃的径向分布函数**




(a) 相邻两硅氧四面体之间的Si—O—Si键角示意图　　(b)石英玻璃与方石英晶体Si—O—Si键角分布曲线

**图5.11　Si—O—Si键角及分布**



2. 硅酸盐玻璃

硅酸盐玻璃由于资源广泛、价格低廉，对常见试剂和气体介质化学稳定性好、硬度高、生产方法简单等优点而成为实用价值最大的一类玻璃。

二氧化硅是硅酸盐玻璃中的主体氧化物，它在玻璃中的结构状态对硅酸盐玻璃的性质起决定性的影响。当$R_2O$或RO等氧化物加入到石英玻璃中，形成二元、三元甚至多元硅酸盐玻璃时，由于增加了O/Si比例，使原来O/Si比为2的三维结构破坏，随之玻璃性质也发生变化。在—Si—O—$R^+$结构单元中的Si—O化学键随着$R^+$极化力增强而减弱，尤其是使用半径小的离子时Si—O键发生松弛。随着$R_2O$或RO加入量的增加，连续网络骨架可以从一个顶角发展到两个直至四个。—Si—O—Si—键合状况的变化，明显影响到玻璃黏度和其他性质的变化。在$Na_2O$—$SiO_2$系统中，当O/Si比由2增加到2.5时，玻璃黏度降低8个数量级。

玻璃的四个基本结构参数如下。

$X$——每个多面体中非桥氧离子的平均数；

$Y$——每个多面体中桥氧离子平均数；

$Z$——每个多面体中氧离子平均总数；

$R$——玻璃中氧离子总数与网络形成离子总数之比(一般为O/Si比)。

这些参数之间存在着两个简单的关系：

$$X+Y=Z \text{ 和 } X+\frac{1}{2}Y=R,$$

$$或\ X=2R-Z,\ Y=2Z-2R \tag{5-3}$$

每个多面体中的氧离子总数 $Z$ 一般是已知的(在硅酸盐和磷酸盐玻璃中 $Z=4$，硼酸盐玻璃 $Z=3$)，用它来描述硅酸盐玻璃的网络连接特点是很方便的。$R$ 通常可以从组成计算出来，因此确定 $X$ 和 $Y$ 就很简单。举例如下。

**【例5-1】** 求下列不同成分玻璃的 $X$、$Y$ 值，并分析其相应的玻璃性质。

(1) 石英玻璃：$Z=4$，$R=O/Si=2/1=2$，求得 $X=0$，$Y=4$。说明所有的氧离子都是桥氧，四面体的所有顶角都是共有的，玻璃网络强度达最大值。

(2) $Na_2O \cdot SiO_2$ 水玻璃：$Z=4$，$R=3$，求得 $X=2$，$Y=2$，说明在一个四面体上只有2个氧是桥氧，其余是非桥氧、断开的。结构网络强度就比石英玻璃差。

(3) $10\%Na_2O \cdot 8\%CaO \cdot 82\%SiO_2$ 玻璃(摩尔分数)：$Z=4$，$R=(10+8+82\times2)/82=2.22$，$X=0.44$，$Y=3.56$。

但是，并不是所有玻璃都能简单地计算四个参数。因为有些玻璃中的离子并不属典型网络形成离子或网络变性离子，如 $Al^{3+}$、$Pb^{2+}$ 等属于所谓中间离子，这时就不能准确地确定 $R$ 值。在硅酸盐玻璃中，若 $(R_2O+RO)/Al_2O_3\geqslant1$，则 $Al^{3+}$ 被认为是占据 $[AlO_4]$ 四面体的中心位置，$Al^{3+}$ 作为网络形成离子计算；若 $(R_2O+RO)/Al_2O_3<1$，则把 $Al^{3+}$ 作为网络变性离子计算。但这样计算出来的 $Y$ 值比真实 $Y$ 值要小。一些玻璃的网络参数见表5-8。

**表5-8 典型玻璃的网络参数 X、Y 和 R 值**

| 组成 | $R$ | $X$ | $Y$ | 组成 | $R$ | $X$ | $Y$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $SiO_2$ | 2 | 0 | 4 | $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ | 2 | 0 | 4 |
| $Na_2O \cdot 2SiO_2$ | 2.5 | 1 | 3 | $Na_2O \cdot SiO_2$ | 3 | 2 | 2 |
| $Na_2O \cdot 1/3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ | 2.25 | 0.5 | 3.5 | $P_2O_5$ | 2.5 | 1 | 3 |



$Y$ 又称为结构参数，玻璃的很多性质取决于 $Y$ 值。$Y$ 值小于2的硅酸盐玻璃就不能构成三维网络。$Y$ 值愈小，网络空间上的聚集愈小，结构也变得较松，并随之出现较大的间隙。结果使网络变性离子的运动，不论在本身位置振动或从一位置通过网络的间隙跃迁到另一个位置都比较容易。因此随 $Y$ 值递减，出现热膨胀系数增大、电导增加和黏度减小等变化。

从表5-9可以看出 $Y$ 对玻璃性质的影响。表中每一对玻璃的两种化学组成完全不同，但它们都具有相同的 $Y$ 值，因而具有几乎相同的物理性质。

**表5-9 Y 对玻璃性质的影响**

| 组成 | $Y$ | 熔融温度/℃ | 膨胀系数($\alpha\times10^7$) | 组成 | $Y$ | 熔融温度/℃ | 膨胀系数($\alpha\times10^7$) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $Na_2O \cdot 2SiO_2$ | 3 | 1523 | 146 | $Na_2O \cdot SiO_2$ | 2 | 1323 | 220 |
| $P_2O_5$ | 3 | 1573 | 140 | $Na_2O \cdot P_2O_5$ | 2 | 1373 | 220 |

在多种釉和搪瓷中氧和网络形成体之比一般在2.25～2.75。通常钠钙硅玻璃中约为2.4，硅酸盐玻璃与硅酸盐晶体随 O/Si 增加到4。从结构上均由三维网络骨架而变为孤岛状四面体。无论是结晶态还是玻璃态，四面体中的 $Si^{4+}$ 都可以被半径相近的离子置换而不破坏骨架，除 $Si^{4+}$ 和 $O^{2-}$ 位置有一定的配位原则。

成分复杂的硅酸盐玻璃在结构上与相应的硅酸盐晶体还是有显著的区别。首先，在晶体中，硅氧骨架按一定的对称规律排列，在玻璃中则是无序的。其次，在晶体中骨架外的 $M^{+}$

或 $M^{2+}$(金属阳离子)占据了点阵的固定位置，在玻璃中它们统计均匀地分布在骨架的空腔内起着平衡氧负电荷的作用。第三，在晶体中只有当骨架外阳离子半径相近时，才能发生同晶置换，在玻璃中则不论半径如何，只要遵守静电价规则，骨架外阳离子均能发生互相置换。第四，在晶体中(除固溶体外)氧化物之间有固定的化学计量，在玻璃中氧化物可以非化学计量的任意比例混合。

### 5.5.2 硼酸盐玻璃

1. $B_2O_3$ 玻璃

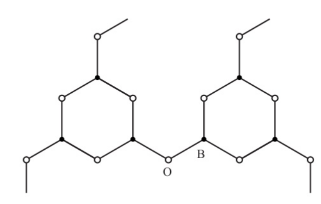



图 5.12 [$BO_3$]的连接方式

$B_2O_3$ 是一种很好的网络形成剂，和 $SiO_2$ 一样也能单独形成氧化硼玻璃。以[$BO_3$]三角体作为基本结构单元。$Z=3$，$R=1.5$，其他两个结构参数 $X=2R-3=3-3=0$，$Y=2Z-2R=6-3=3$。因此，在 $B_2O_3$ 玻璃中，[$BO_3$]三角体的顶角也是共有的。由 B 和 O 交替排列的平面六角环的 B—O 集团是 $B_2O_3$ 玻璃的重要基元，这些环通过 B—O—B 链连成三维网络，如图 5.12 所示。

瓦伦等用和上述同样的 X 射线分析测定 B—O 键的分布函数曲线。峰值对应不同的原子间距：第一峰表示 B—O 间距 0.137nm，和硼酸盐晶体的三配位相同，比四配位的 0.148nm 值小。第二峰得出 O—O 间距是 0.240nm。其余的峰与无规则的[$BO_3$]三角体模型不相应，距离在 0.6nm 以外的峰所要求的结构单元就大于[$BO_3$]三角体了。图 5.12的六角环中 B—O—B 键角是 120°，环间 B—O—B 键角是 130°，连接环的键是不定向无规则的。如果有一小部分[$BO_3$]结合不是环状而是不规则地相连，则更能符合 X 射线分析结果。

这种连环结构和石英玻璃硅氧四面体的不规则网络很不相同，任何 B—O 三角体的周围空间并不完全被邻接的三角体所充填，两个原子接近的可能性较小，这种结构形态可能是因为 $B_2O_3$ 比其他玻璃网络形成剂(如 $SiO_2$、$GeO_2$ 等)黏度较小。这种结构和 $B_2O_3$ 的任何晶体结构也不同，因而从玻璃体制备 $B_2O_3$ 晶体是困难的。

$B_2O_3$ 是硼酸盐玻璃中的主要玻璃形成剂。B—O 之间形成 $sp^2$ 三角形杂化轨道，它形成三个 $\sigma$ 键还有 $\pi$ 键成分。X 射线谱证实在 $B_2O_3$ 玻璃中，存在以三角形相互连接的基因。按无规则网络学说，纯氧化硼玻璃的结构可以看成是由硼氧三角体无序地相连接而组成的向二度空间发展的网络，虽然硼氧键能(498kJ)略大于硅氧键能(444kJ)，但因为 $B_2O_3$ 玻璃的层状(或链状)结构的特性，即其同一层内 B—O 键很强，而层与层间由分子引力相连是一种弱键，所以 $B_2O_3$ 玻璃的一些性能比 $SiO_2$ 玻璃软化温度低(约 450℃)，化学稳定性差(易在空气中潮解)、热膨胀系数高，因而纯 $B_2O_3$ 玻璃使用的不多。它只有与 $R_2O$、RO 等氧化物组合才能制成具有实用价值的硼酸盐玻璃。

2. 硼酸盐玻璃

硼酸盐玻璃对 X 射线透过率高，电绝缘性能比硅酸盐玻璃优越，存在一个极为特殊的硼反常现象。

(1) 硼反常现象。硼酸盐玻璃随着 $Na_2O(R_2O)$ 含量的增加，桥氧数增大，热膨胀系数逐

渐下降。当 $Na_2O$ 含量达到15%～16%时，桥氧又开始减少，热膨胀系数重新上升，这种反常过程称为硼反常现象。

当数量不多的碱金属氧化物同 $B_2O_3$ 一起熔融时，碱金属所提供的氧不像熔融 $SiO_2$ 玻璃中作为非桥氧出现在结构中，而是使硼转变为由桥氧组成的硼氧四面体。致使 $B_2O_3$ 玻璃从原来二度空间层状结构部分转变为三度空间的架状结构，从而加强了网络结构，并使玻璃的各种物理性能变好。这与相同条件下的硅酸盐玻璃性能随碱金属或碱土金属加入量的变化规律相反。继续增加碱金属氧化物，此时 $Na_2O$ 提供的氧不是用于形成硼氧四面体，而是以非桥氧形式出现于三角体中，从而使结构网络连接减弱，导致一系列性能变坏。由于硼氧四面体之间本身带有负电荷不能直接相连，而通常是由硼氧三角体或另一种偶合存在的多面体来相隔。因此，四配位硼原子的数目不能超过由玻璃组成所决定的某一限度。

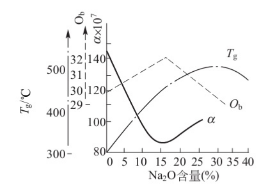



**图 5.13 硼酸盐玻璃性能随 $Na_2O$ 含量变化**

硼反常现象也可以出现在硼硅酸盐玻璃中，连续增加氧化硼加入量时，往往在性质变化曲线上出现极大值或极小值。这是由于硼加入量超过某一限度时，硼氧四面体与硼氧三角体相对含量的变化导致结构和性质发生逆转现象。

(2) 硼酸盐玻璃分相。在熔制硼酸盐玻璃时常发生分相现象，一般是分成互不相溶的富硅氧相和富碱硼酸盐相。原因是硼氧三角体的相对数量很大，并进一步富集在一定区域。$B_2O_3$ 含量越高，分相倾向越大。通过一定的热处理可使分相更加剧烈，甚至可使玻璃发生乳浊。

(3) 硼酸盐玻璃应用。硼硅酸盐玻璃具有某些优异的特性。例如，硼酐是唯一能用以制造有效吸收慢中子的氧化物玻璃。氧化硼玻璃的转变温度约为300℃，比玻璃(1200℃)低很多，利用这一特点，硼玻璃广泛用作玻璃焊接、易熔玻璃和涂层物质的防潮和抗氧化。硼对中子射线的灵敏度高，硼酸盐玻璃作为原子反应堆的窗口对材料起到屏蔽中子射线的作用。特种硼酸盐玻璃的另一特性是X射线透过率高，以 $B_2O_3$ 为基础配方再加轻元素氧化物($BeO$、$Li_2O$、$MgO$、$Al_2O_3$)所制得的玻璃，是制造X射线管小窗的最适宜材料。含硼的稀土金属玻璃在光学方面也有重要应用。

传统的氧化物玻璃还有硼硅酸盐玻璃和铝硅酸盐玻璃，详见表5-10。

**表 5-10 传统氧化物玻璃的组成**

| 类别 | 组成 |
|---|---|
| 硅酸盐 | $Li_2O-SiO_2$，$Na_2O-SiO_2$，$K_2O-SiO_2$，$MgO-SiO_2$，$CaO-SiO_2$，$CaO-SiO_2$，$BeO-SiO_2$，$PbO-SiO_2$，$Na_2O-CaO-SiO_2$；$Al_2O_3-SiO_2$ |
| 硼酸盐 | $Li_2O-B_2O_3$，$Na_2O-B_2O_3$，$K_2O-B_2O_3$，$MgO-B_2O_3$，$PbO-B_2O_3$，$Na_2O-CaO-B_2O_3$，$ZnO-PbO-B_2O_3$，$Al_2O_3-B_2O_3$，$SiO_2-B_2O_3$ |
| 硼硅酸盐 | $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$ |
| 铝硅酸盐 | $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$，$CaO-Al_2O_3-SiO_2$ |
| 铝硼酸盐 | $CaO-Al_2O_3-B_2O_3$，$ZnO-Al_2O_3-B_2O_3$ |
| 铝硼硅酸盐 | $Na_2O-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$ |

### 5.5.3　磷酸盐玻璃

P与O构成的磷氧四面体$[PO_4]^{3-}$是磷酸盐玻璃的网络构成单位。磷是五价离子，和$[SiO_4]$四面体不同的是$[PO_4]$四面体的四个键中有一个构成双键 O—P(—O)(—O)═O，P—O—P键角约115°，$[PO_4]$四面体以顶角相连成三维网络。与$[SiO_4]$不同的是，双键的一端没有和其他四面体键合。因此，每个四面体只和三个四面体而不是四个四面体连接，导致结构的不对称，这是磷酸盐玻璃黏度小、化学稳定性差和热膨胀系数大的主要原因。当加入网络改良剂如$R_2O$、RO时，磷酸盐的网络和硅酸盐网络一样破坏。

以$P_2O_5$为主要成分的玻璃，具有透紫外线、低色散等特点，但化学稳定性差，熔制时对耐火坩埚的侵蚀较大。铝磷酸盐玻璃(如$ZnO-Al_2O_3-P_2O_5$体系)对氢氟酸有一定的抵抗能力。磷酸盐玻璃可用作低色散光学玻璃或其他特种玻璃。



## 5.6　玻璃的性质

玻璃的性质主要指影响到玻璃的形成、结构与性质的黏度($\eta$)和表面能($\gamma$)以及导电性、光学性能、力学性能、热学性能以及化学性能。

1. 黏度及表面性质

玻璃生产的各个阶段，从熔制、澄清、均化、成形、加工，直到退火的每一工序都与黏度密切相关。如熔制玻璃时，黏度小，熔体内气泡容易溢出；在玻璃成形和退火方面黏度起控制性作用；玻璃制品的加工范围和加工方法的选择取决于熔体黏度及其随温度变化的速率。黏度也是影响水泥、陶瓷、耐火材料烧成速率快慢的重要因素。降低黏度对促进烧结有利，但黏度过低又增加了胚体变形的能力；在瓷釉中如果熔体黏度控制不当就会形成流釉等缺陷。此外，熔渣对耐火材料的腐蚀，对高炉和锅炉的操作也和黏度有关。因此熔体的黏度是无机材料制造过程中需要控制的一个重要工艺参数。

黏度是流体(液体或熔体)抵抗流动的量度。当液体流动时，一层液体受到另一层液体的牵制，层内摩擦力$F$的大小与两层液体间的接触面积及其垂直流动方向的速度梯度成正比，即

$$F=\eta S\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}x} \tag{5-4}$$

式中，$F$为两层液体间的内摩擦力；$S$为两层液体间的接触面积；$\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}x}$为垂直流动方向的速度梯度；$\eta$为比例系数，称为粘滞系数，简称黏度。

因此，黏度的物理意义为：单位接触面积、单位速度梯度下两层液体间的内摩擦力，单位是Pa·s(帕·秒)。1 Pa·s=1N·s/m$^2$=10dyn·s/cm$^2$=10P(泊)或1dPa·s(分帕·秒)=1P(泊)。黏度的倒数称液体流动度$\phi$，即$\phi=1/\eta$。

影响熔体黏度的主要因素是温度和化学组成。硅酸盐熔体在不同温度下的黏度相差很大，可以从$10^{-2}$Pa·s变化至$10^{15}$Pa·s；组成不同的熔体在同一温度下的黏度也有很大差别。在硅酸盐熔体结构中，由聚合程度不同的多种聚合物交织而成的网络，使得质点之间的

移动很困难，因此硅酸盐熔体的黏度比一般液体高得多。几种熔体的黏度见表5-11。

**表5-11 几种熔体的黏度**

| 熔体 | 温度/℃ | 黏度/Pa·s |
|---|---|---|
| 水 | 20 | 0.001006 |
| 熔融 NaCl | 800 | 0.00149 |
| 钠长石 | 1400 | 17780 |
| 80%钠长石+20%钙长石 | 1400 | 4365 |
| 瓷釉 | 1400 | 1585 |

硅酸盐熔体的黏度相差很大，不同范围的黏度用不同方法测定。

① 拉丝法：$\eta=10^7\sim10^{15}$ Pa·s，把熔体拉成丝，根据其伸长速度来测定。

② 转筒法：$\eta=10^1\sim10^7$ Pa·s，利用铂丝悬挂的转筒浸在熔体内转动，悬丝受到熔体的粘滞阻力作用而扭成一定角度，由此扭转角的大小来测定$\eta$。

③ 落球法：$\eta=10^{0.5}\sim1.3\times10^5$ Pa·s，根据斯托克斯沉降原理，测定铂球在熔体中下落速度求$\eta$。

④ 振荡阻滞法：$\eta$很小时($10^{-2}$ Pa·s)用此法。

2. 力学性质

在实际应用中玻璃制品经常受到弯曲、拉伸和冲击应力，较少受到压缩应力。玻璃的力学性质主要指标是抗拉强度和脆性指标。

玻璃的理论抗拉强度极限为12000MPa，实际强度只有理论强度的1/300～1/200，一般为30～60MPa，玻璃的抗压强度为700～1000MPa。玻璃中的各种缺陷造成了应力集中或薄弱环节，试件尺寸越大，缺陷存在的越多。缺陷对抗拉强度的影响非常显著，对抗压强度的影响较小。工艺上造成的外来杂质和波筋(化学不均匀部分)对玻璃的强度有明显影响。

脆性是玻璃的主要缺点。玻璃的脆性指标$E$为1300～1500(橡胶为0.4～0.6，钢为400～460，混凝土为4200～9350)。$E$越大说明脆性越大。

3. 热学性质

玻璃的热学性质主要包括热容、热膨胀、导热性、热稳定性等。玻璃的热容随温度上升而增加。在转变温度($T_g$)以下，热容的增加不明显；温度升到$T_g$以上，热容迅速增加；熔融态玻璃的热容随着温度的上升而急剧增加。玻璃的热膨胀系数主要是由玻璃的化学组成决定的，$Na_2O$和$K_2O$能显著地提高热胀系数；石英玻璃的热胀系数最小；增加$SiO_2$的含量可获得低热胀系数的玻璃。玻璃是热的不良导体，玻璃的导热系数约为铜的1/400。当玻璃突然遇冷时，常常因收缩差异引起的体积效应易造成局部或表面张应力，致使玻璃破裂。玻璃的热稳定性是指玻璃能经受急剧的温度变化而不破裂的性能，它主要取决于玻璃的热胀系数、弹性模量和强度。在温度剧烈变化时玻璃会产生碎裂，玻璃的急热稳定性比急冷稳定性要强一些。钠钙玻璃热胀系数大，耐急冷热能力差；硼硅酸盐玻璃热胀系数小，耐急冷急热能力强，称为耐热玻璃；热胀系数最低的石英玻璃，热稳定性最好。

4. 电学性质

玻璃的电学性质是同现代信息技术密切相关的一项重要性质，主要指玻璃的导电能力，

用电导率衡量。玻璃电导率受温度和化学组成影响。常温下玻璃的电导率很小，是电的绝缘体。玻璃的电导率随温度的升高而急剧上升，熔融状态一般为电导体。石英玻璃的绝缘性能最好，玻璃中碱金属氧化物会使电导率显著增加。

5. 光学性质

光学性质是玻璃最重要的物理性质。光线照射到玻璃表面可以产生透射，反射和吸收三种情况。光线透过玻璃称为透射，光线被玻璃阻挡，按一定角度反射出来称为反射，光线通过玻璃后，一部分光能量损失在玻璃内部称为吸收。

玻璃中光的透射随玻璃厚度增加而减少。玻璃中光的反射对光的波长没有选择性，玻璃中光的吸收对光的波长有选择性。可以在玻璃中加入少量着色剂，使其选择吸收某些波长的光，但玻璃的透光性降低。还可以改变玻璃的化学组成来对可见光、紫外线、红外线、X 射线和 $\gamma$ 射线进行选择吸收。

6. 化学稳定性

玻璃具有较高的化学稳定性，它可以抵抗除氢氟酸以外所有酸类的侵蚀，硅酸盐玻璃一般不耐碱。玻璃遭受侵蚀性介质腐蚀，也能导致变质和破坏。大气对玻璃侵蚀作用实质上是水气、二氧化碳、二氧化硫等作用的综合效应。实践证明，水气比水溶液具有更大的侵蚀作用。普通窗玻璃长期使用后出现表面光泽消失，或表面晦暗，甚至出现斑点和油脂状薄膜等，就是由于玻璃中的碱性氧化物在潮湿空气中与二氧化碳反应生成碳酸盐造成的。这一现象称为玻璃发霉。可用酸浸泡发霉的玻璃表面，并加热至 400～450℃除去表面的斑点或薄膜。通过改变玻璃的化学成分，或对玻璃进行热处理及表面处理，可以提高玻璃的化学稳定性。

另外，玻璃的着色在理论上和实践上也有重要的意义，它不仅关系到各种颜色玻璃的生产，也是一种研究玻璃结构的手段。根据原子结构的观点，物质所以能吸收光，是由于原子中电子(主要是价电子)受到光能的激发，从能量较低的 $E_1$ “轨道”跃迁到能量较高的 $E_2$ “轨道”，即从基态跃迁到激发态所致。因此，只要基态和激发态之间的能量差($E_2-E_1$)处于可见光的能量范围时，相应波长的光就被吸收，从而呈现颜色。根据着色机理的特点，颜色玻璃大致可以分为离子着色、硫硒化物着色和金属胶体着色三大类，这里不作赘述。






**玻璃陶瓷（微晶玻璃）**

玻璃中出现结晶现象就要导致玻璃透明度的降低，这种现象称为失透或退玻璃化，在传统的玻璃工业中是要尽力防止这种现象发生的。上世纪六十年代发展起来的新产品——微晶玻璃，又称为玻璃-陶瓷(glass ceramics)，它是将加有成核剂(个别可不加)的特定组成的基础玻璃，在一定温度下热处理后，就变成具有微晶体和玻璃相均匀分布的复合材料。

微晶玻璃的制造工艺除了与一般玻璃工艺一样要经过原料调配一玻璃熔融一成型等工序外，还要进行两个阶段的热处理。首先在有利于成核的温度下使之产生大量的晶核，然后再缓慢加热到有利于结晶长大的温度下保温，使晶核得以长大，最后冷却。这样所得的产品除了结晶相外还有剩余的玻璃相。

一般玻璃的结晶总是从表面或玻璃内部的气孔和杂质的位置上开始，然后晶体长入玻璃内部而生成含有大晶粒尺寸的结晶体不均匀分布的玻璃体，这样的玻璃体是玻璃的一种严重缺陷。对于玻璃陶瓷则要求晶粒尺寸小并占有大的体积分数，因此每立方厘米必须有$10^{12}\sim10^{15}$数量级的均匀的晶核密度。为了达到这样的目的，一般在玻璃配料中，加入适当的成核剂，使其成为不均匀成核的诱发剂。成型以后冷却到室温，然后将试样以较快的速率加热到某一个成核温度下保温，使主晶相能有效地成核，此时熔体的黏度通常在$10^{11}\sim10^{12}$Pa·S范围内。初始晶核的尺寸大小通常在3～7nm范围内。成核以后，把样品的温度进一步升高到晶体生长速率最大的温度下保温，该温度和保温时间随着具体处理而不同。工艺过程要注意防止微裂纹、畸变及过分的晶粒长大。微晶玻璃中的晶粒尺寸约为1μm，最小可到0.02μm(一般无机多晶材料晶粒为2～20μm)。整个热处理过程如图5.17所示。

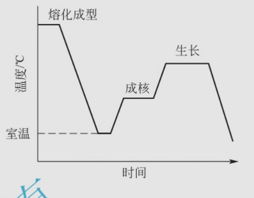



**图5.17 玻璃—陶瓷材料受控结晶过程的温度—时间示意图**

最早的微晶玻璃是从光敏玻璃发展起来的。表5-12列了几种微晶玻璃及其晶核剂的成分。

**表5-12 某些微晶玻璃及其晶核剂的成分**

| | 晶核剂 | 基体玻璃举例 | 主晶相 | 特征 |
|---|---|---|---|---|
| 1 | Au，Ag，Cu | $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ ($Na_2O$，$K_2O$) | $Li_2O\cdot SiO_2$ $Li_2O\cdot 2SiO_2$ | 需要进行紫外线照射 |
| 2 | 铂类(Pt，Ru，Rh，Pd，Os，Ir) | $Li_2O-SiO_2$ $Li_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ | $Li_2O\cdot 2SiO_2$ β-锂辉石 $LiAl[Si_2O_6]$ | |
| 3 | $TiO_2$ | $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$ | $Li_2O\cdot 2SiO_2$ β-石英，β-锂辉石 堇青石，霞石 | 低膨胀 高绝缘，低损耗 釉增强用 |
| 4 | $Cr_2O_3$ | $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ | | |
| 5 | $Al_2O_3$ | $PbO-TiO_2-SiO_2$ | $PbTiO_3$ | 强介电性 |



微晶玻璃的特点是结构非常致密，基本上无气孔，在玻璃相的基体上存在着很多非常细小的弥散结晶。

微晶玻璃具有比各种玻璃及传统陶瓷更优越机械物理性能。断裂强度可以比同种玻璃增加一倍以上，即从$7\times10^3N/cm^2$增加到$1.4\times10^4N/cm^2$或更高，抗热振性及莫氏硬度也得到很大改善。微晶玻璃的电性能也有很大变化，一般来说是提高了绝缘性能而且降低了介质损耗。

# 本章小结

熔体是介于固体和液体之间的一种状态，在结构上更接近于固体。掌握熔体的结构和性质之间的相互关系及其制约机制，对了解无机材料的结构及性质、无机材料制备及加工方法、工艺参数的选择都具有十分重要的意义。熔体的黏度及表面张力是对无机材料的工艺过程非常敏感的两个性质，常称为工艺性质。黏度、表面张力与组成及温度的关系是需要重点掌握的内容。

玻璃的形成条件包括热力学条件、动力学条件及结晶化学条件，热力学条件是形成玻璃可能性大小的一种判据，并非是玻璃形成的必然条件。动力学条件是形成玻璃所需要的工艺条件——冷却速率的大小。只要提高冷却速率，在常规冷却条件下不能形成玻璃的物质，在极高的冷却速率下也有可能形成玻璃。结晶化学条件则是从内在结构因素方面分析形成玻璃所需具备的基本条件，对玻璃成分的选择与设计具有指导意义。

描述玻璃结构的理论有无规则网络学说和晶子学说等，这两种理论分别从不同侧面描述了玻璃的微观结构。由于玻璃的长程无序结构是相对于晶体内的长程有序结构的一种偏离，而且这种偏离与玻璃形成过程中经历的动力学条件密切相关，因而玻璃结构具有复杂性，目前还没有一个全面的、普遍适应的描述玻璃微观结构的理论。玻璃的黏度、热学性能、电学性能、化学稳定性以及其着色、脱色也是应该了解的内容。








5.1 试用实验方法鉴别晶体 $SiO_2$、$SiO_2$ 玻璃、硅胶和 $SiO_2$ 熔体。它们的结构有什么不同？

5.2 简述玻璃的通性。

5.3 简述哪些物质可以形成非晶态固体，形成非晶态固体的手段有哪些？

5.4 简述晶子学说与无规则网络学说的主要观点，并比较两种学说在解释玻璃结构上的相同点和不同点。

5.5 在玻璃性质随温度变化的曲线上有两个特征温度 $T_g$ 和 $T_f$，试说明这两个特征温度的含义及其相对应的黏度。

5.6 一种熔体在1300℃时的黏度是310Pa·s，在800℃时是$10^7$Pa·s，在1050℃时其黏度是多少？在此温度下急冷能否形成玻璃？

5.7 在 $SiO_2$ 中应加入多少 $Na_2O$，使玻璃的 O/Si＝2.5，此时析晶能力是增强还是削弱？

5.8 网络变性体(如 $Na_2O$)加到石英玻璃中，使氧硅比增加，实验观察到 O/Si≈2.5～3.0时，即达到形成玻璃的极限，O/Si>3时，则不能形成玻璃，为什么？

5.9 试计算下列玻璃的结构参数：$Na_2O \cdot SiO_2$，$Na_2O \cdot CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$，$Na_2O \cdot 1/3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$

5.10 玻璃的组成为 $13Na_2O-13CaO-74SiO_2$(质量分数)，计算结构参数和非桥氧的

质量分数。

5.11 有一组二元硅酸盐熔体，其 R 值变化为：2、2.5、3、3.5、4。写出熔体一系列性质的变化规律：游离碱含量的变化；氧硅摩尔比的变化；低聚物数量；熔体黏度；形成玻璃的能力；析晶能力。

5.12 从以下两种釉式中，你能否判断两者的熔融温度、黏度、表面张力上的差别？说明理由。

(1) $\left.\begin{matrix} 0.2K_2O \\ 0.2Na_2O \\ 0.4CaO \\ 0.2PbO \end{matrix}\right\} 0.3Al_2O_3\ 0.5B_2O_3\ 2.1SiO_2$

(2) $\left.\begin{matrix} 0.2K_2O \\ 0.2MgO \\ 0.6CaO \end{matrix}\right\} 1.1Al_2O_3 \cdot 10.0SiO_2$

5.13 正硅酸铅 $PbSiO_4$ 玻璃的密度为 7.36g/cm$^3$，求这种铅玻璃中氧的密度为多少？如果将它与熔融石英玻璃(密度为 2.2g/cm$^3$)中的氧密度相比较，试指出在这种铅玻璃中铅离子所在的位置。(其中原子量分别为 O：16，Si：28，Pb：207)。

5.14 已知石英玻璃的密度为 2.3g/cm$^3$，假定玻璃中原子尺寸与晶体 $SiO_2$ 相同，试计算该玻璃的原子堆积系数是多少？

5.15 高硼硅酸盐耐热玻璃的主要组成是 96%（质量分数）$SiO_2$ 和 4%$B_2O_3$。原子堆积系数是 0.44，计算它的密度。

5.16 什么是硼反常现象？为什么会产生这些现象？

# 第6章 固体的表面与界面行为

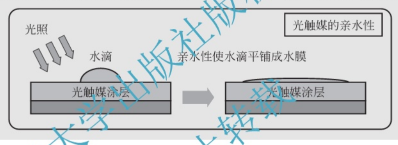



| 知识要点 | 掌握程度 | 相关知识 | 应用方向 |
| --- | --- | --- | --- |
| 表面与界面物理化学基本知识 | 熟练掌握 | 表面能定义、弯曲表面行为、杨氏方程、开尔文方程 | 理论基础 |
| 固体表面(固-气) | 重点掌握 | 各种固体的表面结构、固体表面能及测量、固体表面活性、固体表面的吸附行为 | 固体表面理论与应用 |
| 固-液界面 | 重点掌握 | 固液界面的电性质、润湿、黏附、固体表面改性 | 固-液界面理论与应用 |
| 微粒-水系统性质 | 重点掌握 | 黏土-水系统、流变特性、胶体特性、非黏土浆体 | 材料性能研究与应用 |
| 固-固界面 | 熟悉 | 晶界类型、构形、应力 | 固-固界面理论与应用 |

导入案例

通常情况下，$TiO_2$ 薄膜表面与水有较大的接触角，但经紫外光照射后，与水的接触角减小到6°以下，甚至可达到0°，即水滴完全浸润在 $TiO_2$ 表面，显示非常强的亲水性。同样，正常条件下，油性液体与纳米 $TiO_2$ 表面有较大的接触角，经紫外光照射后，这些液体也会完全浸润在玻璃镀膜表面。即经紫外光照射后，纳米 $TiO_2$ 表面具有水油两亲和性，属“超双亲性界面材料”。这种亲水性状态在停止光照射后仍然能保持几小时到几天，然后缓慢恢复到光照射前的疏水状态，再加紫外射线照射后，又恢复到亲水性。

在光照条件下，$TiO_2$ 表面的超亲水性起因于其表面结构的变化：在紫外光照射条件下，$TiO_2$ 价带电子被激发到导带，电子和空穴向 $TiO_2$ 表面迁移，在表面生成电子空穴对，电子与 $Ti^{4+}$ 反应形成正三价的钛离子和氧空穴。此时，空气中的水解离吸附在氧空穴中，成为化学吸附水(表面羟基)，化学吸附水可进一步吸附空气中的水分，即在 $Ti^{3+}$ 缺陷周围形成了高度亲水的微区，而表面剩余区域仍保持疏水性，这样就在 $TiO_2$ 表面构成了均匀分布的纳米尺寸的分离的亲水和亲油微区，类似于二维毛细管现象。润湿表面停止紫外光照射后，化学吸附的表面羟基被空气中的氧取代，重新回到原来的疏水性状态。






处于物体表面的质点，其境遇是不同于内部的，一方面，可以把它们当作是二维缺陷或对于理想晶体点阵结构的偏离；另一方面，晶体的表面完全可以看成是理想晶体结构与各种特定环境的界限。这就使它们对于许多力学性质、化学现象和电性能都有强烈的影响，在无机非金属固体材料中，陶瓷工业中粉体物料的性质、固相反应、烧结、晶体生长、晶粒生长、玻璃强化、陶瓷显微结构、复合材料都与它密切相关。了解表面、界面的结构及其行为，是掌握无机非金属材料制备与制品物理化学变化及工艺过程的原理和材料性质的基础。

通常我们把一个相与它本身的蒸汽或者在真空下相接触的分界面称为表面，由于绝对的真空并不存在，在许多场合下，把固相与气相，液相与气相之间的分界面都称为表面；当一个晶相与另一个晶相相互接触，其接触面则为晶界。而界面是以上的总的名称，即两个独立体系的相交处。

本章将讨论表面现象中的一些重要概念，固体表面力场和表面结构，重要的界面行为以及微粒-水系统性质等问题。

## 6.1 表面与界面物理化学基本知识

### 6.1.1 表面张力(表面能)的定义与 Young - Laplance 方程

实验表明，要使液体或者固体的表面积增大需要给予一定的作用力。首先让我们来讨论

某一肥皂膜沿着金属丝框被拉伸的过程(图 6.1)，肥皂膜的一端在力 $F$ 的作用下移动。肥皂膜沿着 $x$ 轴方向移动了 $\mathrm{d}x$ 的距离，当它匀速移动时，拉力 $F$ 与肥皂膜表面所产生的张力大小相等、方向相反。如果以 $\gamma$ 表示单位长度表面的张力数值，则在把肥皂膜拉伸 $\mathrm{d}x$ 距离时所做的功 $W$ 为

$$W=\gamma l\mathrm{d}x(6-1) \tag{6-1}$$

或

$$W=\gamma\mathrm{d}A \tag{6-2}$$

式中，$\mathrm{d}A$ 为 $l\mathrm{d}x$ 的乘积，即肥皂膜面积的变化。由式(6－2)可见，$\gamma$ 也为单位面积的能量。于是，既可以把 $\gamma$ 称为表面张力，又可以把 $\gamma$ 称为表面能；二者的单位分别为 $\mathrm{N}\cdot10^{-3}/\mathrm{m}$ 与 $\mathrm{J}\cdot10^{-3}/\mathrm{m}^2$。

现在让我们来讨论肥皂泡的情形。如果不考虑重力场对肥皂泡的作用，泡总是呈球形的。对于任何一个给定的体积值来讲，球形是表面积最小的情形。假设肥皂泡的半径为 $r$(见图 6.2)，它的总表面能值为 $4\pi r^2\gamma$。当这个肥皂泡的半径增大或减小 $\mathrm{d}r$ 时，它的总表面能就要增大或减小 $8\pi r\gamma\mathrm{d}r$。使肥皂泡扩张的条件为泡内压力大于泡外压力，即在肥皂泡膜的内外两侧存在一个压力差 $\Delta P$。这个压差所产生的膨胀功为

$$\Delta P\mathrm{d}\upsilon=\Delta P4\pi r^2\mathrm{d}r \tag{6-3}$$

式中，$\mathrm{d}\upsilon$ 为肥皂泡的体积变化值，它是由于肥皂泡半径变化 $\mathrm{d}r$ 而引起的。平衡时，此膨胀功必然等于新增加的表面能 $8\pi r\gamma\mathrm{d}r$，即

$$\Delta P4\pi r^2\mathrm{d}r=8\pi r\gamma\mathrm{d}r \tag{6-4}$$



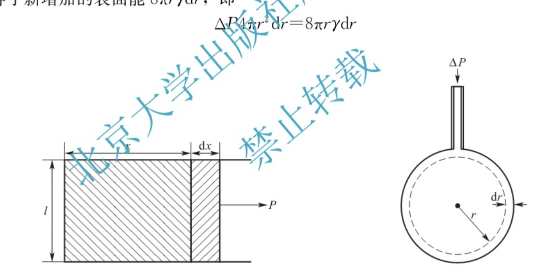



图 6.1　某肥皂膜的拉伸　　　图 6.2　某肥皂泡的膨胀

$$\Delta P=\frac{2\gamma}{r} \tag{6-5}$$

式（6－5）使我们得到一个重要的结论：肥皂池的半径越小，泡膜两侧的压差越大。

式(6－5)是针对球形表面而言的压差计算式，对于一般的曲面，即当表面并非球形时，压差的计算式有所不同。一般地讲，描述一个曲面需要两个曲率半径之值；对于球形，这两个曲率半径恰好相等。一般曲面两个曲率的半径分别为 $R_1$ 和 $R_2$，如图 6.3 所示。我们可以得到一般曲面的压差计算式：

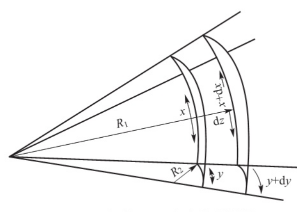



图 6.3　一般曲面压差计算式的推导

$$\Delta P=\gamma\left(\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}\right) \tag{6-6}$$

常称之为 Young－Laplance 方程。当曲面为球形时，$R_1$ 与 $R_2$ 相等，即可由式(6－6)得到式(6－5)；当曲面平面 $R_1$ 与 $R_2$ 均为无穷大，$\Delta P$ 的值为零，即平表面两侧无压差存在。

弯曲表面两侧的压差可以使毛细管中的液体上升，也可以成为固体粉料在烧结过程中的一种推动力。由压差计算式可以知道，影响曲面两侧压差的因素是物质的表面能与曲面的曲率。表6－1列出了某些物质在真空或惰性气体中测出的表面能，可以发现不同物质的表面能数值有相当大的差异。

**表6－1　某些物质在真空或惰性气体中测出的表面能**

| 物质 | 温度/℃ | 表面能/(mN/m) | 物质 | 温度/℃ | 表面能/(mN/m) |
|---|---|---|---|---|---|
| 水(液态) | 20 | 72.88 | 铂(液态) | 1770 | 1865 |
| 碘(液态) | 20 | 54.7 | 氯化钠(液态) | 801 | 114 |
| 苯(液态) | 20 | 28.88 | 氯化钠(晶体) | 25 | 300 |
| 三氯甲烷(液态) | 25 | 26.67 | 硝酸钠(液态) | 308 | 116.6 |
| 丙酸(液态) | 20 | 26.69 | 硫酸钠(液态) | 884 | 196 |
| 四氯化碳(液态) | 25 | 26.43 | 磷酸钠(液态) | 620 | 209 |
| $n$-辛醇(液态) | 20 | 27.5 | 硅酸钠(液态) | 1000 | 250 |
| $n$-辛烷(液态) | 20 | 21.8 | 硝酸钡(液态) | 595 | 134.8 |
| 乙醚(液态) | 25 | 12.3 | 氧化硼(液态) | 900 | 80 |
| 硫化氢(液态) | 20 | 484 | 氧化亚铁(液态) | 1420 | 585 |
| 水银(液态) | 20 | 484 | 氧化铝(液态) | 2080 | 700 |
| 钠(液态) | 130 | 198 | 氧化铝(固态) | 1850 | 905 |
| 钡(液态) | 720 | 226 | 氧化镁(固态) | 25 | 1000 |
| 锡(液态) | 332 | 543.8 | 碳化钛(固态) | 1100 | 1190 |
| 铅(液态) | 350 | 442 | 氟化钙(晶体(111)) | 25 | 450 |
| 铜(液态) | 1120 | 1270 | 氟化锂(晶体(100)) | 25 | 340 |
| 铜(固态) | 1080 | 1430 | 碳酸钙(晶体(1010)) | 25 | 230 |
| 银(液态) | 1000 | 920 | $0.2Na_2O-0.8SiO_2$ | 1350 | 380 |
| 银(固态) | 750 | 1140 | $0.13Na_2O-0.13CaO-0.74SiO_2$(液态) | 1350 | 350 |
| 钛(液态) | 1680 | 1588 | | | |



应当指出，由于液体结构与固体结构的特点差别很大，因而它们的表面特点也差别很大。

固体是一种刚性物质，其表面上分子的流动性较差，它能够承受剪应力的作用，因此可以抵抗表面收缩的趋势。固体的表面张力是根据在固体表面上增加附加的原子以建立新的表面时所作的可逆功来定义的。

### 6.1.2 Kelvin方程及其应用

现在我们来讨论弯曲表面的曲率对物质摩尔自由能的影响，从而得出关于表面物理化学的另一个十分重要的热力学关系式，在恒温时，压力变化对系统摩尔自由能 $\Delta G$ 的影响为

$$\Delta G=\int V\mathrm{d}P \tag{6-7}$$

如果液体的摩尔体积 $V$ 被视为常数，则压力变化对液体摩尔自由能 $\Delta G_l$ 的影响为

$$\Delta G_l=V\mathrm{d}P=\gamma V\left(\frac{1}{r_1}+\frac{1}{r_2}\right) \tag{6-8}$$

系统的自由能与其蒸气压相关，假定与液体相平衡的蒸气为理想气化，则压力变化对蒸气摩尔自由能 $\Delta G_g$ 的影响为

$$\Delta G_g=RT\ln\frac{P}{P_0} \tag{6-9}$$

因为系统处于平衡状态，所以应该有

$$RT\ln\frac{P}{P_0}=\gamma V\left(\frac{1}{r_1}+\frac{1}{r_2}\right) \tag{6-10}$$

或

$$\ln\frac{P}{P_0}=\frac{M\gamma}{\rho RT}\cdot\left(\frac{1}{r_1}+\frac{1}{r_2}\right) \tag{6-11}$$

式中，$\rho$ 为液体密度；$V$ 为液体的摩尔体积；$M$ 为分子量；$R$ 为气体常数。

当弯曲液面是半径为 $r$ 的球面时，则应该有

$$RT\ln\frac{P}{P_0}=\frac{2\gamma V}{r} \tag{6-12}$$

式中，$P_0$ 为温度 $T$ 时的标准蒸气压，即平液面上的蒸气压；$P$ 为温度 $T$ 时在弯曲液面上所观察到的蒸气压。式(6-10)及式(6-12)表明弯曲液面上的蒸气压降随其表面曲率而改变，通常被称为Kelvin(开尔文)方程，它与Young-Laplance方程一样被视为表面物理化学的基本关系式。对于液滴，压差为正值，因而引起其蒸气压的增大。这使我们不难理解为什么蒸气容易过饱和的原因。如果没有灰尘等外来表面供蒸气附着，则蒸气可以达到很高的过饱和度而不凝聚为液体。

固体的升华过程可与液体蒸发过程相比拟，上列各式对于固体也是适用的。当粒径小于0.1μm时固体蒸气压开始明显地随固体粒径的减小而增大，因而其溶解度将增大，融化温度则降低。当用溶解度 $C$ 代替式(6-8)中的蒸气压 $P$，可以导出类似的关系：

$$\ln\frac{C}{C_0}=\frac{2\gamma_{LS}M}{dRTr} \tag{6-13}$$

式中，$\gamma_{LS}$ 为固液界面张力；$C$、$C_0$ 为分别是半径为 $r$ 的小晶体与大晶体的溶解度，$d$ 为固体密度。

## 6.2 固体的表面(固-气)

固体表面原子(或离子)通常是定位的，不像液体中那样可以自由流动，因此固体表面有其独特的物理化学特性。

### 6.2.1 固体表面结构

固体表面质点在表面力作用下使表面层结构不同于内部。固体表面结构可从微观质点的排列状态和表面几何状态两方面来描述。前者属于原子尺寸范围的超细结构；后者属于一般的显微结构。

1. 固体表面力场

在固体表面，质点排列的周期重复性中断，使处于表面边界上的质点力场对称性破坏，表现出剩余的键力，这就是固体表面力。依性质不同，表面力可分为化学力和范德华力两部分。

(1) 化学力本质上是静电力。主要来自表面质点的不饱和价键，并可以用表面能的数值来估计。对于离子晶体，晶体表面化学力主要取决于晶格能和极化作用。一般而言，表面能与晶格能成正比，而与分子体积成反比。

(2) 范德华力又称为分子引力，它是固体表面产生物理吸附和气体凝聚的原因，与分子引力内压、表面张力、蒸气压、蒸发热等性质密切有关。范德华力主要来源于色散力、诱导力和取向力三种不同的力(详见2.1.4节)，对于不同物质，上述三种作用并非均等。例如，对于非极性分子，取向作用和诱导作用力很小而主要是色散力。但范德华力是普遍存在于分子或原子之间的一种力，它与分子间距离的七次方成反比，这说明分子间引力的作用范围极小，一般在0.3～0.5nm以内，通常只表现出引力作用。

2. 晶体表面结构

表面力的存在使固体表面处于较高能量状态。但系统总会通过各种途径来降低这部分过剩的能量，导致表面质点的极化、变形、重排并引起原来晶格的畸变，这就造成了表面层与内部的结构差异。对于不同结构的物质，其表面力的大小和影响不同，因而表面结构状态也会不同。晶体质点间的相互作用、键强是影响表面结构的重要因素。

对于离子晶体，表面力的作用影响如图6.4所示。处于表面层的负离子只受到上下和内侧正离子的作用，面外侧是不饱和的。电子云将因被拉向内侧的正离子一方而变形，使该负离子诱导成偶极子(图6.4(b))，这样就降低了晶体表面的负电场。接着，表面层离子开始重排以使之在能量上趋于稳定。为此，表面的负离子被推向外侧，正离子被拉向内侧从而形成了表面双电层(图6.4(c))。与此同时，表面层中的离子间键性逐渐过渡为共价键性结果，固体表面好像被一层负离子所屏蔽并导致表面层在组成上成为非化学计量的。图6.5



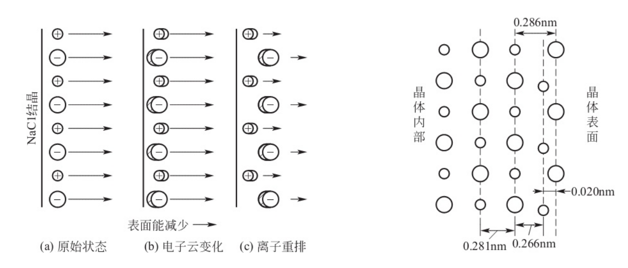



**图6.4 离子晶体表面质点的变化**

**图6.5 NaCl表面形成的双电层**

是以氯化钠晶体为例所做的计算结果。可以看到，在 NaCl 晶体表面，最外层和次层质点面网之间 $Na^+$ 的距离为 0.266nm，而 $Cl^-$ 距离为 0.286nm，因而形成一个厚度为 0.020nm 的表面双电层。对于其他由半径大的负离子与半径小的正离子组成的化合物，特别是氧化物如 $Al_2O_3$、$SiO_2$ 等也会有相应效应。在这些氧化物的表面，可能大部分由氧离子组成，正离子则被氧离子所屏蔽，而产生这种变化的程度主要取决于离子极化性能。由表 6-2 所列数据可见，所列的化合物中，$PbI_2$ 表面能最小($0.13\times10^3$N/m)，$PbF_2$ 次之($0.90\times10^3$N/m)，$CaF_2$ 最大($2.5\times10^3$N/m)。这是因为 $Pb^+$ 与 $I^-$ 都具有大的极化性能。当用极化性能较小的 $Ca^{2+}$ 和 $F^-$ 依次置换 PbI 中的 $Pb^{2+}$ 和 $I^-$ 时，相应的表面能和硬度迅速增加可以推测相应的表面双电层厚度减小。

**表 6-2　一些晶体化合物的表面能**

| 化合物 | 表面能($\times10^3$)/(N/m) | 硬度 | 化合物 | 表面能($\times10^3$)/(N/m) | 硬度 |
|---|---|---|---|---|---|
| $PbI_2$ | 0.13 | 1 | $BaSO_4$ | 1.25 | 2.5～3.5 |
| $Ag_2CrO_4$ | 0.575 | 2 | $SrSO_4$ | 1.40 | 3～3.5 |
| $PbF_2$ | 0.90 | 2 | $CaF_2$ | 2.50 | 4 |

图 6.5 中，NaCl 晶体表面最外层与次层、次层和第二层之间的离子间距(即晶面间距)是不相等的，说明由于上述极化和重排作用引起表面层的晶格畸变和晶胞参数的改变，而随着表面层晶格畸变和离子变形又必将引起相邻的内层离子的变形和键力的变化，依此向内层扩展。但这种影响将随着向晶体内部深入而递减，与此相应的正、负离子间的作用键强也沿着从表面向内部方向交替地增强和减弱，离子间距离交替地缩短和变长。因此与晶体内部相比，表面层离子排列的有序程度降低了，键强数值分散了。



3. 粉体表面结构

粉体一般是指微细的固体粒子集合体，具有极大的比表面积。因此表面结构状态对粉体性质有着决定性影响。

粉体在机械粉碎时，由于反复地破碎，不断形成新的表面。面表面层离子的极化变形和重排使表面晶格畸变，有序性降低。因此，随着粒子的微细化，比表面积增大，表面结构的有序程度受到愈来愈强烈地扰乱并不断向颗粒深部扩展，最后使粉体表面结构趋于无定形化。不仅增加了粉体活性，而且由于双电层结构使表面荷电而容易引起磨细的粉体又重新团聚。因而在微细物体提高表面活性的同时又防止粉体团聚，是又一个与表面化学与物理有关的研究课题。基于各种物理化学方法对粉体表面结构所做的研究，提出两种不同的模型，一种认为物体表面层是无定形结构；另一种认为粉体表面层是粒度极小的微晶结构。

对于性质相当稳定的石英($SiO_2$)矿物，如经粉碎，用差热分析方法测定其 573℃时 $\beta-SiO_2 \Leftrightarrow \alpha-SiO_2$ 相变，发现相应的相变吸热蜂面积随 $SiO_2$ 粒度而有明显的变化。当粒度减小到 5～10μm 时，发生相转变的石英量显著减少。当粒度约为 1.3μm 时，则仅有一半的石英发生上述的相转变。但是如若将上述石英粉末用 HF 处理，以溶去表面层，然后重复进行差热分析测定，则发现参与上述相变的石英量增加到 100%。这说明石英粉体表面是无定形结构。因此随着粉体颗粒变细，表面无定形层所占的比例增加，可能参与相转变的石英量减少。据此定量估计其表面层厚度为 0.11～0.15μm。

对反复粉碎的粉体进行 X 射线衍射研究发现，其 X 射线谱线不仅强度减弱而且宽度明

显变宽。因此认为粉体表面并非无定形态，而是覆盖了一层尺寸极小的微晶体，即表面呈微晶化状态。由于微晶体的晶格严重畸变，晶格常数不同于正常值而且十分分散，使其X射线谱线明显变宽。此外，对鳞石英粉体表面的易溶层进行的X射线测定表明，它并不是无定形质；从润湿热测定中也发现其表面层有在有硅醇基团。

上述两种观点都得到一些实验结果的支持，似有矛盾。但如果把微晶体看做是晶格极度变形了的微小晶体，那么它的有序范围显然也是很有限的。

4. 玻璃表面结构

玻璃比同组成的晶体具有更大的内能，表面力场的作用往往更为明显。从熔体转变为玻璃体是一个连续过程，但却伴随着表面成分的不断变化，使之与内部显著不同，这是因为玻璃中各成分对表面自由焓的贡献不同。为了保持最小表面能，各成分将按其对表面自由焓的贡献能力自发地转移和扩散。其次，在玻璃成型和退火过程中，碱、氟等易挥发组分自表面挥发损失。

对于含有较高极化性能的离子如$Pb^{2+}$、$Sn^{4+}$、$Sb^{2+}$、$Cd^{2+}$等的玻璃，其表面结构和性质会明显受到这些离子在表面的排列取向状况的影响，这种作用本质上也是极化问题。例如，铅玻璃由于铅原子最外层有四个价电子($6s^2$、$6p^2$)，当形成$Pb^{2+}$时，因最外层尚有两个电子，对接近于它的$O^{2-}$产生斥力，致使$Pb^{2+}$的作用电场不对称，即与$O^{2-}$相斥一方的电子云密度减少，在结构上近似于$Pb^{4+}$，而相反一方则因电子云密度增加而近似呈Pb状态。这可视作为$Pb^{2+}$按$Pb^{2+} \Leftrightarrow 1/2Pb^{4+} + 1/2Pb^0$方式被极化变形。在不同条件下，这些极化离子在表面取向不同，则表面结构和性质也不相同。在常温时，表面极化离子的电矩通常是朝内部取向以降低其表面能，因此常温下铅玻璃具有特别低的吸湿性。但随温度升高，热运动破坏了表面极化离子的定向排列，故铅玻璃呈现正的表面张力温度系数。图6.6是分别用0.5mol/L的$Cu^{2+}$、$Cd^{2+}$、$Zn^{2+}$、$Pb^{2+}$盐溶液处理过的钠钙硅酸盐玻璃粉末，在室温、98%相对湿度的空气中的吸水速率曲线。可以看到，不同极化性能的离子进入玻璃表面层后，对表面结构和性质的影响。

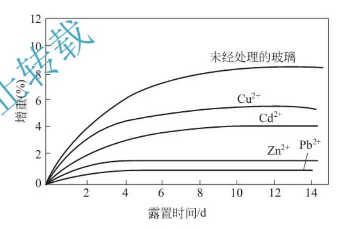



**图6.6 表面处理对玻璃吸水速率的影响**

5. 实际表面的结构

固体的实际表面是不规则和粗糙的，存在着无数台阶、裂缝和凹凸不平的峰谷，这些不同的几何状态必然会对表面性质产生影响，其中最重要的是表面粗糙度和微裂纹。

表面粗糙度会引起表面力场的变化，进而影响其表面结构。从色散力的本质可见，位于凹谷深处的质点，其色散力最大，凹谷面上和平面上次之，位于峰顶处则最小。反之，对于静电力，则位于孤立峰顶处应最大，凹谷深处最小。这样，表面粗糙度将使表面力场变得不均匀，其活性及其他表面性质也随之发生变化。其次，粗糙度还直接影响到固体比表面积，内、外表面积比值以及与之相关的属性，如强度、密度、润湿、孔隙率、透气性等。此外，粗糙度还关系到两种材料间的封接和结合界面间的啮合和结合强度。

表面微裂纹是因晶体缺陷或外力而产生。微裂纹同样会强烈地影响表面性质，对脆性材料的强度尤为重要。计算表明，脆性材料的理论强度约为实际强度的几百倍。这正是因为存在于固体表面的微裂纹在材料中起着应力倍增器的作用，使位于裂纹尖端的实际应力远远大

于所施加的应力。基于这个观点，格里菲斯(Griffith)建立了著名的玻璃断裂理论，并导出了材料实际断裂应力$\sigma_c$与微裂纹长度$c$的关系：

$$\sigma_c=\sqrt{\frac{2E\gamma}{\pi c}} \tag{6-14}$$

式中，$E$为弹性模量；$\gamma$是表面能。可以看出，高强度材料，$E$和$\gamma$应大而裂纹尺寸应小。使用刚拉制的玻璃棒做试验，弯曲强度为$6\times10^9\text{N/m}^2$，该棒在空气中放置几小时后强度下降为$4\times10^9\text{N/m}^2$。强度下降的原因是由于大气腐蚀面形成表面微裂纹。由此可见，控制表面裂纹的大小、数目和扩展，就能更充分地利用材料固有的强度。例如，玻璃的钢化和预应力混凝土制品的增强原理就是使外层通过表面处理而处于压应力状态，从而闭合表面微裂纹。

固体表面的几何结构状态可以用光学方法(显微镜、干涉仪)、机械方法(侧面仪)、物化方法(吸附)以及电子显微镜等多种手段加以研究观测。

### 6.2.2 固体表面能的计算

表面能即在温度、压力、组成恒定时，增大单位表面积，对体系做的可逆非膨胀功，或者是每增加单位表面积时，体系自由焓的增量。

不同类型的固体之表面能有不同的理论计算方法。理论计算比较复杂，下面介绍两种近似的计算方法。

1. 共价键晶体表面能

共价键晶体不必考虑长程力的作用，表面能即是破坏单位面积上的全部键所需能量之半(因为键是属于两个原子的)，即

$$u_s=\frac{1}{2}u_b \tag{6-15}$$



式中，$u_b$为破坏化学键所需能量。

以金刚石的表面能计算为例，若解理面平行于(111)面，可计算出$1\text{m}^2$上有$1.83\times10^{19}$个键，若取键能为376.6kJ/mol，则可算出表面能为：

$$u_s=\frac{1}{2}\times1.83\times10^{19}\times\frac{376.6\times10^3}{6.022\times10^{23}}=5.72\text{J/m}^2$$

2. 离子晶体表面能

每一个晶体的自由焓都是由两部分组成，体积自由焓和一个附加的过剩界面自由焓。为了计算固体的表面自由焓，我们取真空中0K下一个晶体的表面模型，并计算晶体中一个原子(离子)移到晶体表面时自由焓的变化。在0K时，这个变化等于一个原子在这两种状态下的内能之差$(\Delta U)_{s,v}$。以$u_{ib}$和$u_{is}$分别表示第$i$个原子(离子)在晶体内部与在晶体表面上时，和最临近的原子(离子)的作用能，用$n_{ib}$和$n_{is}$分别表示第$i$个原子在晶体体积内和表面上时，最临近的原子(离子)的数目(配位数)。无论从体积内或从表面上拆除第$i$个原子都必须切断与最临近原子的键。对于晶体中每取走一个原子所需能量为$u_{ib}\cdot n_{ib}/2$，在晶体表面则为$u_{is}\cdot n_{is}/2$。这里除以2是因为每一根键是同时属于两个原子的，因为$n_{ib}>n_{is}$，而$u_{ib}\approx u_{is}$，所以，从晶体内取走一个原子比从晶体表面取走一个原子所需能量大。这表明表面原子具有较高的能量。以$u_{ib}=u_{is}$，得到第$i$个原子在体积内和表面上两个不同状态下内能之差为：

$$(\Delta U)_{s,v}=\left[\frac{n_{ib}u_{ib}}{2}-\frac{n_{is}u_{is}}{2}\right]=\frac{n_{ib}u_{ib}}{2}\left[1-\frac{n_{is}}{n_{ib}}\right]=\frac{U_0}{N}\left[1-\frac{n_{is}}{n_{ib}}\right] \tag{6-16}$$

式中，$U_0$为晶格能，$N$为阿伏伽德罗常数。如果$L_s$表示$1m^2$表面上的原子数，从式(6-16)得到：

$$\frac{L_S U_0}{N}\left(1-\frac{n_{is}}{n_{ib}}\right)=(\Delta U)_{s,v}\cdot L_S=\gamma_0 \tag{6-17}$$

式中，$\gamma_0$是0K时的表面能(单位面积的附加自由焓)。

在推导方程式(6-17)时，没有考虑表面层结构与晶体内部结构相比的变化。估计这些因素的作用，我们计算MgO的(100)面的$\gamma_0$并与实验测得的$\gamma$进行比较。

MgO晶体的$U_0=3.93\times10^3$J/mol，$L_s=2.26\times10^{19}/m^2$，$N=6.023\times10^{23}$/mol，$n_{is}/n_{ib}=5/6$，由式(6-16)计算得到$\gamma_0=24.5J/m^2$。在77K下，真空中测得MgO的$\gamma$为$1.28J/m^2$。由此可见，计算值约是实验值的20倍。

实测表面能的值比理想表面能的值低的原因之一，可能是表面层的结构与晶体内部相比发生了改变。包含有大阴离子和小阳离子的MgO晶体与NaCl类似，$Mg^{2+}$从表面向内缩进，表面将由可极化的氧离子所屏蔽，实际上等于减少了表面上的原子数，根据方程式(6-17)，从而导致$\gamma_0$降低。另一个原因可能是自由表面不是理想的平面，而是由许多原子尺度的阶梯构成，这在计算中没有考虑。这样使实验数据中的真实面积实际上比理论计算所考虑的面积大，这也使计算值偏大。

固体的表面能与环境条件的温度、压力、接触气相等有关，温度升高表面能下降，不同晶面由于堆积密度不同，表面能相差甚至超过50%。

### 6.2.3 固体表面能的测定方法

晶体劈裂功法是直接测定晶体表面能的一种方法。云母具有明晰的解理面，易于分裂成厚度不到毫米级的大薄片，因此采用劈裂功法测定其表面能十分有效。单位面积上的劈裂功为固体表面能的两倍。在研究了云母性质之后，Orowan提出了下述关系式

$$2\gamma=T^2x/2E \tag{6-18}$$

式中，$T$为是薄片厚度为$x$时的张力；$E$为弹性模量；$\gamma$为即为所测定的固体表面能。

实质上，两个新生表面的表面张力恰恰与单位面积上的弹性能相平衡。劈裂过程不是完全可逆的，因而所得到的数值仍为近似值。由于固体表面的吸附现象，在真空中与空气中由劈裂功法所测定的固体表面能常常有显著的差异。例如在真空中测得云母的表面能为$4.5\times10^{-4}$J/cm，而在空气中则降为$3.75\times10^{-4}J/cm^2$。

应力—应变速率曲线法是测定固体表面能的又一种方法。固体材料在高温烧结时，其体积流动近似于粘滞的液体，它们的应变速率正比于所施加的应力。在1000℃左右时，直径为0.025mm的细金丝在轻负荷下的应力(单位面积固体所承受的负荷)-应变速率(单位时间内固体伸长的分数)曲线如图6.7所示。

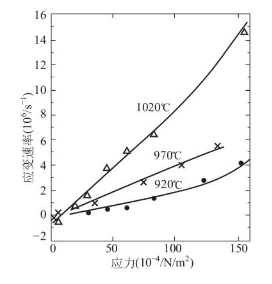



图6.7 细金丝(φ0.025)的应力-应变速率曲线

当所施加的应力为零时，细金丝的应变速率为负值，这是由于细金丝的表面张力所引起的。因此，在细金丝应变速率为零时，所施加的应力应该恰好与沿细金丝周边的表面张力相平衡。在1000℃时，测得了金的表面张力为$(1.3\sim1.7)\times10^{-2}$N/cm。

溶解热法也是测定固体表面能的方法之一。当固体材料溶解时，其表面能可以以一种额外的溶解热的

方式表现出来。由式(6-4)可以知道，固体粉料愈细，其比表面能就愈大，相应的溶解热就愈大。同样重量、不同细度的固体粉料在溶解时的溶解热有微小的差别。使用足够精密的量热计，测出同样重量、不同细度固体粉料的溶解热值的微小差异，进而可以计算出该固体的表面能值。实验表明，粉料尺寸分别约为0.1cm和1$\mu$m的NaCl颗粒之溶解热差值为1.14J/g。二者的比表面积差值约为$2.8\times10^4cm^2/g$。于是，可以求得固体NaCl的表面能为$1.14/(2.8\times10^4)=4\times10^{-5}J/cm^2$。

还有一种简单的经验方法，该方法为测定固体材料在略高于其熔点而成为液相时的表面张力。然后根据大多数液体的表面张力随温度的升高而近线性减小的关系式：

$$\gamma V^{2/3}=k(T_c-b-T) \tag{6-19}$$

式中，$V$为是摩尔体积；$k$为常数；$T_c$为临界温度。作出$\gamma-T$曲线，再进而应用外推法，求出在相应较低的温度时，固体材料的表面能。

此外，还有一些依据固体某些性质与其表面能变化的关系来测定固体表面能的。例如，利用气体在固体表面吸附特点的研究、固-液界面接触特点的研究、固体-电解质溶液界面特点的研究及固体浸润热的研究等来决定固体的表面能。



### 6.2.4 固体的表面活性

固体活性通常可近似地看作是促进化学的或物理化学反应的能力。化学组成相同的物质因其所受的处理过程不同，常表现出很大的活性差异。例如方解石在900℃下燃烧所得的CaO加水后立即剧烈地消解。而经1400℃煅烧制得的CaO则需经过几天才能水化。说明前者的活性大于后者。在固体参与的任何反应中，反应总是从表面开始的，因此固体活性深受其表面积和表面结构的影响。

在一定条件下物质的反应能力可以从热力学和动力学两方面来估计。前者可用反应过程系统自由焓变化$\Delta G$来判断；后者可用经历该反应过程所需的活化能$E$来判断。当$\Delta G<0$且负值愈大说明反应前系统的自由焓$G$越高，进行反应的趋势也越大；而活化能$E$越小说明进行该反应所需克服的能垒越小，反应速率越快，因此活性也越大。所以说，固体的活性状态意味着它处于较高的能位。从表面力和表面结构概念出发，固体比表面积、晶格畸变和缺陷将是产生活性的本质原因。同一物质只要通过机械的或化学的方法处理使固体微细化，就可能大大地提高其活性。这种具有极高反应能力的固体物质常称为活性固体。

利用热分解、共沉淀等化学方法来提高固体表面活性和制备活性固体的机理也是相似的。如低温煅烧的$MgCO_3$能得到活性MgO；而提高煅烧温度则成为惰性的MgO。这也正是由于低温分解所得的MgO晶粒微细、结构松弛、晶格变形和晶格常数较大所致。

综上所述，凡是能够通过机械或化学方法使固体微细化，比表面积增加，表面能增高；或使晶格畸变，结构疏松，结构缺陷增加，就能使固体的活性增加，获得活性固体。

### 6.2.5 吸附现象

吸附是一种物质的原子或分子附着在另一物质表面的现象。吸附是一个自发过程，除非处于理想的真空中，否则在干净表面上总是覆盖有一层很薄的气体或蒸汽分子。许多发生在固体表面上的重要行为，如黏附、摩擦、润湿、催化活性等都在很大程度上受到气体吸附膜的影响。如一根铁条如果在水银里面断开，断面会吸附水银而呈银白色。但是如果在空气中断开，立即投入水银中，也不会呈现银白色。在真空中剥离的云母，其表面能是在空气中剥

离同一表面的表面能的10倍以上。这两个例子说明固体表面的吸附现象是客观存在的，因此吸附气体或蒸气的能力是固体与气体界面上最重要的特征性质之一。

吸附是固体表面力场与被吸附分子发出的力场相互作用的结果，它是发生在固体表面上的。根据相互作用力的性质不同，可分为物理吸附和化学吸附两种。物理吸附是由分子间引力引起的，这时吸附物分子与吸附剂晶格可看作是两个分立的系统。而化学吸附是伴随有电子转移的键合过程，这时应把吸附分子与吸附剂晶格作为一个统一的系统来处理。图6.8中的吸附曲线是以系统的能量(W)对吸附表面与被吸附分子之间的距离(r)作图的。图6.8(a)中 $q$ 为吸附热，$r_0$ 为平衡距离。化学吸附的一般特征是 $q$ 值较大，$r_0$ 较小并有明显的选择性，而物理吸附则反之。故可依此作为区别两种吸附的一个判据。如果把两种吸附曲线叠加，则可画成图6.8(b)的形式。这时曲线呈现两个极小值，它们之间被一个位垒隔开。对应于 $r=r'_0$ 的极小值可视为物理吸附，另一个较大的是化学吸附。当系统从 $A$ 点越过势垒 $B$ 到达 $C$ 点时，表示从物理吸附状态转化为化学吸附状态。可见，化学吸附通常是需要活化能的，而且其吸附速度随温度升高而加快，这是区别于物理吸附的另一个判据。

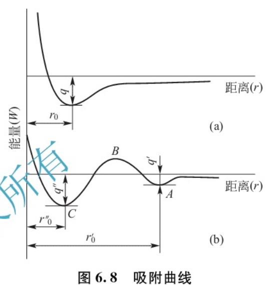



**图6.8 吸附曲线**

区别两种吸附是可能的(两种吸附的比较见表6-3)。不过两种吸附并非是毫不相关或不相容的。例如氧在金属钨上的吸附就同时有三种情况，即有的氧以原子态被化学吸附，有的以分子态被物理吸附，还有的氧分子被吸附在氧原子上。



**表6-3 物理吸附与化学吸附的比较**

| 特性 | 物理吸附 | 化学吸附 |
|---|---|---|
| 吸附力 | 分子间作用力 | 化学键力 |
| 吸附热 | 较小，接近液化热 | 较大，接近化学反应热 |
| 选择性 | 无选择性 | 有选择性 |
| 吸附层 | 单分子层或多分子层 | 单分子层 |
| 可逆性 | 可逆 | 不可逆 |
| 吸附温度 | 低于吸附质临界温度 | 接近吸附质沸点 |
| 吸附速率 | 较快、低温易发生 | 较慢、温度升高速率加快 |

## 6.3 固-液界面

本节将讨论在固-液界面上所发生的电现象，包括界面上的电荷及电势的本质，固-液界面上所发生的吸附现象，包括界面上离子交换的特点；固-液界面上所发生的接触行为包括接触角与各相表面张力的关系及其测定方法，等等。固-液界面比固-气界面更为复杂一些，关于固-液界面上所发生的种种现象与所具有的特点通常具有重要的应用背景。

### 6.3.1 固-液界面的基本电性质

当固体微粒处于某液相中时，固体表面会带有某种电荷而形成一个电场，这是与液相中离子分布以及固-液界面的离子交换现象密切相关的。

首先考虑某固体的平表面带有均匀的电荷密度，其与含有正负离子的溶液相接触。假设固体表面带有正电荷，其表面电势为 $\psi_0$，$\psi_0$ 值随溶液与固体表面间的距离增大而减小。在溶液中的任何位置上，电势 $\psi$ 决定了电场中离子的势能 $Ze\psi$，其中 $Z$ 为离子价，$e$ 为电子电荷。在某一特定的位置上，某离子出现的概率正比于 Boltzmann 因子 $e^{-ze\psi/kT}$。

对于含有等价相反电荷 $+Z$ 与 $-Z$ 两种离子的电解质溶液而言，单位体积溶液内所含正、负离子的数目 $n^+$ 及 $n^-$ 可以分别表示为

$$n^+ = n_0 e^{-ze\psi/kT} \tag{6-20}$$

$$n^- = n_0 e^{ze\psi/kT} \tag{6-21}$$

式中，$n_0$ 为 $\psi$ 值等于零处单位体积溶液内所含的正、负离子数。因为固体表面带有正电荷，所以溶液中的正离子与固体表面相斥、而负离子则与固体表面相吸。当然，整个固-液系统是电中性的，因此在离固体表面适当远的地方，应该有 $n^+ = n^- = n_0$。在接近固体表面的地方，溶液中的负离子富集而在数量上超过正离子，因而该处存在着净电荷。但是，溶液中净电荷的总数与固体表面净电荷的总数相等而符号相反(见图 6.9)。

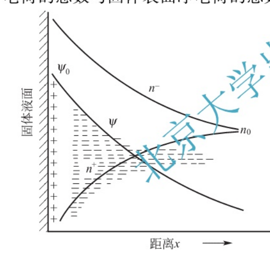


**图 6.9 固-液系统的电荷、电势与离子分布的特点**

假设在任一位置的净体积电荷密度为 $\rho$，这表示 $1cm^3$ 溶液内负电荷超过正电荷的数目，于是应该有：

$$\rho = -ze(n^- - n^+) \tag{6-22}$$

把式(6-20)与式(6-21)代入上式，可以得到

$$\rho = -zen_0(e^{ze\phi/kT} - e^{-ze\phi/kT}) \tag{6-23}$$

利用双曲正弦函数 $\sinh x = \frac{e^x - e^{-x}}{2}$，把上式简写为

$$\rho = -2n_0 ze \sinh(ze\phi/kT) \tag{6-24}$$

当 $\rho dx$ 由 $0 \to \infty$ 积分时，可以得到单位面积溶液中总的过剩负电荷，其值应该等于固体表面电荷面密度 $\sigma$，因而：

$$\sigma = -\int_0^\infty \rho dx \tag{6-25}$$

上式表明系统中有两个带电层(即双电层)，一个为固体表面带电层，另一个为朝着溶液方向而扩散分布的带电层，净体积电荷密度 $\rho$ 随距离 $x$ 的增大而减小。

在任一给定的位置上，净体积电荷密度 $\rho$ 与 $\nabla^2\psi$ 之间的关系可以由 Poisson 方程来表示：

$$\nabla^2\psi = -\frac{4\pi\rho}{D} \tag{6-26}$$

式中，$\nabla^2$ 为 Laplace 算符($\partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2$)；$D$ 为介质的介电常数。

溶液内某一位置上的电荷密度 $\rho$ 与该位置的电势 $\psi$ 也应该符合 Poisson 方程，把式(6-25)代入式(6-27)，可以得到：

$$\nabla^2\psi=\frac{8\pi n_0 ze}{D}\sinh(ze\psi/kT) \tag{6-27}$$

通常，$ze\psi$ 与 $kT$ 相比是比较小的，根据数学近似式 $\sinh x=x(x\ll1)$，可以将式(6-27)简化为：

$$\nabla^2\psi=\frac{8\pi n_0 z^2e^2\psi}{DkT} \tag{6-28}$$

现在来讨论双电层的数学处理，假定 $\psi$ 仅仅为距离 $x$ 的函数，$\nabla^2\psi$ 便可以简化 $d^2\psi/\mathrm{d}x^2$，于是式(6-28)便可以简化为：

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}=\frac{8\pi n_0 ze}{D}\sinh(ze\psi/kT) \tag{6-29}$$

经过推导，可得电势 $\psi$ 随 $x$ 变化的函数关系：

$$\kappa x=\ln\frac{(\mathrm{e}^{y_0/2}-1)(\mathrm{e}^{y/2}+1)}{(\mathrm{e}^{y_0/2}+1)(\mathrm{e}^{y/2}-1)} \tag{6-30}$$

其中令：$y=\frac{ze\psi}{kT}$，$y_0=\frac{ze\psi_0}{kT}$，$\kappa^2=\frac{8\pi n_0 z^2e^2}{DkT}$。

通常，上式在一定的条件下还可以进一步简化，第一种条件为 $y_0\ll1$、$T=298\mathrm{K}$ 时，对一价离子 $\psi_0\ll25.7\mathrm{mV}$。将 $\mathrm{e}^{y/2}$ 以级数的形式展开，且近似地取前面两项，即 $\mathrm{e}^{y/2}\approx1+y/2$，可以得到

$$\kappa x=\ln\frac{y_0}{y}=\ln\frac{\psi_0}{\psi} \tag{6-31}$$

或

$$\psi=\psi_0\mathrm{e}^{-\kappa x} \tag{6-32}$$

由上列两式可见 $1/\kappa$ 具有长度的量纲。当距离 $x$ 的值为 $1/\kappa$ 时，该位置的电势 $\psi$ 为固体表面电势 $\psi_0$ 的 $1/\mathrm{e}$。通常将 $x=1/\kappa$ 的值称为扩散双电层的有效厚度。

第二种条件为 $y_0\gg1$、$x\gg1/\kappa$ 时，$y\ll1$，于是式(6-32)可以近似写作

$$\kappa x\approx\ln\left(\frac{4}{y}\right)=\ln\left(\frac{4kT}{ze\psi}\right) \tag{6-33}$$

或

$$\psi=\frac{4kT}{ze}\mathrm{e}^{-\kappa x} \tag{6-34}$$

$\frac{4kT}{ze}$通常被称为表观表面电势，其与表面电势的实际值无关。在室温时，对于一价离子而言，表现表面电势之值约为 100mV。

一旦电势 $\psi$ 与距离 $x$ 的函数关系被求出，式(6-20)与式(6-21)便可以给出 $n^+$ 及 $n^-$ 与距离 $x$ 的函数关系。电势 $\psi$ 随距离 $x$ 与电解质溶液浓度 $c$ 变化的关系示于图 6.10。

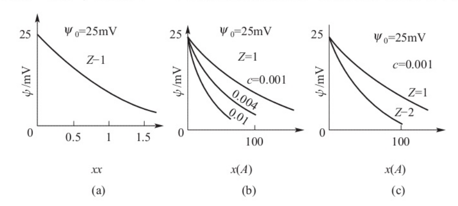



**图 6.10 某些电解质溶液中固-液界面的电势 ψ**

现在来进一步讨论固体表面电荷密度 $\sigma$ 和表面电势 $\psi_0$ 的关系。由式(6－25)与式(6－26)可以得到

$$\sigma=-\int_0^{\infty}\rho \mathrm{d}x=\frac{D}{4\pi}\int_0^{\infty}\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}\mathrm{d}x \tag{6－35}$$

推导可得

$$\sigma=\left(\frac{2n_0DkT}{\pi}\right)^{1/2}\sinh\frac{y_0}{2} \tag{6－36}$$

当 $\frac{y_0}{2}\ll 1$ 时，应该有 $\sinh\frac{y_0}{2}\approx\frac{y_0}{2}$；于是上式可以改写为

$$\sigma=\frac{D\kappa\psi_0}{4\pi} \tag{6－37}$$

上式与 Helmholtz 平板电容器公式 $\sigma=\frac{D\psi}{4\pi x}$ 类似，因而当 $y_0\ll 1$(固体表面电势很小)时，可以把扩散双电层视为平板间距 $x=1/\kappa$ 的平板电容器。此时，$\sigma$ 随 $\psi_0$ 的增大而线性增大。当 $y_0$ 值较大时，$\sigma$ 随 $\psi_0$ 的增大而大于线性增大。这些分析形象地表示在图 6.11 中。

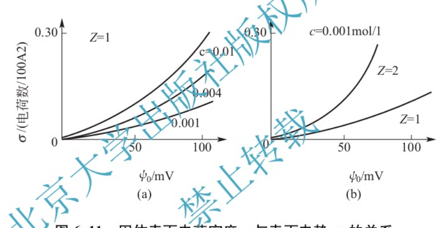





**图 6.11　固体表面电荷密度 $\sigma$ 与表面电势 $\psi_0$ 的关系**

综上所述，电势 $\psi$ 变化的特点为：当离子价数一定时，电解质溶液的浓度越大，$\psi$ 随距离 $x$ 的增大而下降得越快；当电解质溶液的浓度一定时，离子价数越大，$\psi$ 随距离 $x$ 的增大而下降得也越快。此外，当电解质溶液的浓度和离子价数增大时，扩散双电层的有效厚度减小，这被称为电解质对扩散双电层的压缩作用。

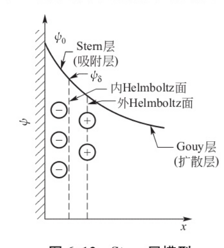



**图 6.12　Stern 层模型**

上述关于扩散双电层的数学处理方法是建立在电荷均为点电荷而忽略了离子的半径及相应的体积的假设基础上的，有时会产生问题。而按照离子的其实情况来处理双电层是相当困难的，Stern 通过改善扩散双电层模型解决了这个问题。Stern 考虑把近固体表面区分割为两个部分，即第一层为吸附在固体表面的离子层，形成一个内层，称为吸附层或紧密层或 Stern 层；第二层为背向固体表面扩展的扩散层，或称 Gouy 层。粗略地讲，电势随距离的变化及相应的双层结构如图 6.12 所示。

设固体表面电荷密度为 $\sigma_0$ 且为正值，吸附层的电荷密度 $\sigma_S$ 且为负值、电势为 $\psi_\delta$、$n_S^+$ 与 $n_S^-$ 分别表示吸附层内的正负离子数目，扩散层的电荷密度为 $\sigma_G$ 且为负值，$C$ 为电解质溶液的浓度，$\psi_\delta$ 为附加的化学吸附

能，即吸附层与扩散层界面上的电势。1cm² 固体表面上能存在的分子最大数目为 $N_S$，离子从溶液内抵达固体表面需要越过一个能垒 $\phi$(称 $\phi$ 为吸附能)，于是：

$$\sigma_0=\sigma_S+\sigma_G \tag{6-38}$$

$$\sigma_S=ze(n_S^- - n_S^+) \tag{6-39}$$

推导可得：$\sigma_S=zeN_S\left\{\left[1+\frac{1}{C}\exp\left(\frac{\phi-ze\psi_\delta}{kT}\right)\right]^{-1}-\left[1+\frac{1}{C}\exp\left(\frac{\phi+ze\psi_\delta}{kT}\right)\right]^{-1}\right\}$ (6－40)

通常，$n_S^- \gg n_S^+$，于是式（6－40）可以近似写作

$$\sigma_S=zeN_S\left[1+\frac{1}{C}\exp\left(\frac{\phi-ze\psi_\delta}{kT}\right)\right]^{-1} \tag{6-43}$$

扩散层的电荷密度 $\sigma_G$ 可以应用式(6－36)来表示，即

$$\sigma=\left(\frac{2n_0DkT}{\pi}\right)^{1/2}\sinh\frac{ze\psi_\delta}{2kT} \tag{6-42}$$

把式(6－41)与式(6－42)代入到式(6－38)中，便可以得到固体表面的电荷密度 $\sigma_0$，即

$$\sigma_0=zeN_S\left[1+\frac{1}{C}\exp\left(\frac{\phi-ze\psi_\delta}{kT}\right)\right]^{-1}+\left(\frac{2n_0DkT}{\pi}\right)^{1/2}\sinh\frac{ze\psi_\delta}{2kT} \tag{6-43}$$

把有关数据代入式（6－43)，可以发现如下两个特点：①当溶液浓度变小时，$\sigma_S$ 值的减小比 $\sigma_G$ 急剧，因而反离子主要集中在扩散层，此时，双电层呈扩散双电层的特点。②当溶液浓度增大时，$\sigma_S$ 值的增大比 $\sigma_G$ 急剧；此时，双电层接近于 Helmholtz 平板电容器的特点。

### 6.3.2 ζ电势与动电现象



双电层中荷电表面与溶液之间的相对运动构成了一系列的动电行为，其基本的特征是荷电表面在电场中受力而运动或反过来荷电表面的相对运动而诱导产生一个电场。

实验现象告诉我们，在一个固体微粒等 $A^+B^-$ 溶液组成的系统中，当溶液中 $A^+$ 的浓度小于某一值时，固体微粒带负电；而当溶液中 $A^+$ 的浓度大于该值时，固体微粒则带正电。$A^+$ 和 $B^-$ 争夺固体微粒表面位置的结果是产生这种现象的原因。如果被吸附在微粒表面的 $A^+$ 和 $B^-$ 数量相等，微粒表面便不带净电荷，称之为零电荷点($ZP$)。

被吸附在固体微粒表面的 $A^+$ 或 $B^-$ 被称为定势离子，这类离子不属于吸附层部分，而与微粒表面紧密结合。定势离子不一定与固体微粒表面的组成相同，它已完全脱离了溶液本体即已是去溶剂化的，它与固体微粒表面之间产生了相当牢固的化学结合。在吸附层中，与微粒表面结合的反离子(与表面所带电荷相反的离子)是溶剂化的，这类结合呈物理吸附与静电吸附的特点。由于这种吸附力较强，反离子可以稳定地存在于吸附层中。

当固体微粒与溶液在力的作用下作相对运动时，吸附层将随微粒一起移动，扩散层则作相对的移动。相对运动时的剪切面并不恰好在这两层的分界面上，因为吸附层中的反离子具有溶剂化的特点，涉及附近的溶剂。可以认为剪切面应该在吸附层的稍外侧。剪切面上的电势通常被称为 ζ 电势。因为剪切面的位置难以准确地确定，所以通常把 ζ 电势近似地视为吸附层与扩散层交界面上的电势 $\psi_\delta$。

根据以上的分析，我们可以更深入地理解双电层的结构，其依次为固体微粒表面—去溶剂化的化学结合层—厚度为 $\delta$ 的溶剂化的吸附层—相对运动的分界面(剪切面或滑移面)—在厚度 $\delta$ 以外的扩散层。扩散层中存在着正负两种离子，其中反离子数居多。随着该层与吸附层的间距增大，过剩的反离子数减少。到了扩散双电层的边缘，正负离子数相等。

从以上的讨论可知，在溶液中定势离子浓度的变化将使 $\psi_0$ 值发生变化从而 ζ 电势也相应

地发生变化。ζ电势还受到吸附层中反离子浓度的影响，后者浓度增大时，ζ电势将减小。

双电层中荷电表面与溶液之间由于相对运动而产生的动电现象中最有应用价值的是电泳现象，即带电的固体微粒相对于静止不动的液相而运动的现象。

### 6.3.3 固液界面的润湿

在日常生活、实验研究和生产过程中，我们都会发现少量液相在固体表面上的现象及其特点。当把蜡纸从水中抽出时，原先在蜡纸表面上的水会分裂成许多小水珠；而当把蜡纸从油中抽出时，原先在蜡纸表面上的油会流走，而留下薄薄的一层，并不形成小油珠。这两种不同的固-液相之间的接触行为，可以认为，水与蜡纸的亲和性较弱，而油与蜡纸的亲和性较强。这种亲和性通常被称为固-液相之间的润湿性。

润湿性对于固体材料的生产工艺及不同固体之间的结合技术有着重要的意义。固体之间或固-液之间的粘结以及某材料在固体表面的涂层能否获得成功，在很大程度上取决于两相之间的润湿性。如果两相之间的润湿性很差，则该两相难以结合在一起；即使暂时结合在一起，最终也容易相互剥离。而有时又需要两相不结合在一起，例如矿渣熔体与耐火材料这两相，便要求它们之间的润湿性尽可能地差。两相之间的润湿行为取决于各相之间的界面能，因而要求我们掌握影响界面能，从而影响润湿性的各种因素。

1. 润湿概念与原理

固液界面的润湿是指液体在固体表面上的铺展。润湿的热力学定义为，固体与液体接触后，体系(固体+液体)的吉布斯自由焓降低，就称润湿。

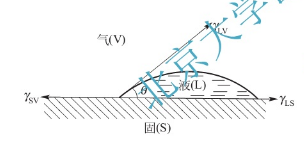



图 6.13 固-液-气三个界面张力关系

当一个轴对称的液滴位于某一固体表面上时(图 6.13)，存在着三个界面：固(S)-液(L)、液(L)-气(V)及固(S)-气(V)界面，这三个界面的界面张力分别以 $\gamma_{SL}$、$\gamma_{LV}$及 $\gamma_{SV}$来表示，$\gamma_{SL}$与 $\gamma_{LV}$的夹角 $\theta$ 定义为接触角。当忽略液体的重力和强度影响时，则液滴在固体表面上的铺展是由这三个界面张力所决定，把界面张力视为某种作用力，点 O 为三个界面张力的平衡点其平衡关系：

$$\gamma_{SV}=\gamma_{SL}+\gamma_{LV}\cos\theta \tag{6-44}$$

或

$$\cos\theta=\frac{\gamma_{SV}-\gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \tag{6-45}$$

上式通常称为 Young 方程。当接触角 $\theta=0°$即 $\cos\theta=1$ 时，液滴在固体表面接近于薄膜的形态，这种情形称为完全湿润；当接触角 $0°<\theta<90°$即 $1>\cos\theta>0$ 时，液滴在固体表面上成为小于半球形的球冠，这种情形称为润湿；当接触角 $90°<\theta<180°$即 $-1<\cos\theta<0$ 时，液滴在固体表面上成为大于半球形的球冠，这种情形称为不润湿；当接触角 $\theta=180°$即 $\cos\theta=-1$ 时，液滴在固体表面上成为球形，它与固体之间仅有一个接触点，把这种情形称为完全不润湿。

在固体表面上湿润性很好的液体可以在固体表面完全铺展，这一过程必定伴随着系统自由能的下降。为了表征液体铺展的特点，定义了一个铺展系数 $S_{L/V}$，其为

$$S_{L/V}=\gamma_{SV}-(\gamma_{SL}+\gamma_{LV}) \tag{6-46}$$

只有当 $\gamma_{SV} \geq \gamma_{SL} + \gamma_{LV}$ 即 $S_{L/V} \geq 0$ 时，液体才能在固体表面上完全铺展。对于不能在固体表面上完全铺展的液体，可以把式(6-44)代入式(6-45)，其为

$$S_{L/V} = \gamma_{LV}(\cos\theta - 1) \tag{6-47}$$

由上式可见，非完全铺展时，$S_{L/V} < 0$。

通常，液体的表面张力在$(2\sim7)\times10^{-4}$N/cm之间，而固体的表面张力可以分为高低两类，高者的表面张力可以达到$5\times10^{-3}$N/cm以上，例如某些金属、玻璃、无机非金属，低者的表面张力在$(2\sim4)\times10^{-4}$N/cm之间，例如碳氢化合物、高分子材料等。一般地讲，具有高表面能的固体表面几乎总能被液体所润湿。

2. 润湿分类

根据润湿种类不同可分为附着润湿、铺展润湿及浸渍润湿三种，如图6.14所示。

1）附着润湿

这是指液体和固体接触后，变液-气界面和固-气界面为固-液界面，则上述过程的吉布斯自由焓变化为：

$$\Delta G_1 = \gamma_{SL} - (\gamma_{SV} + \gamma_{LV}) \tag{6-48}$$

对此种润湿的逆过程 $\Delta G_2 = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL}$，此时外界对体系所做的功为 $W$，如图6.15所示，两者相等，$W$ 称为附着功或黏附功。它表示将单位截面积的液-固界面拉开所做的功。显然此值越大表示固液界面结合越牢，也即附着润湿越强。

在陶瓷和搪瓷生产中釉和珐琅在坯体上牢固附着是很重要的。一般 $\gamma_{LV}$ 和 $\gamma_{SV}$ 均是固定的。在实际生产中为了使液相扩散和达到较高的附着功，一般采用化学性能相近的两相系统，这样可以降低 $\gamma_{SL}$，由上式可知这样可以提高黏附功 $W$。另外，在高温燃烧时两相之间如发生化学反应，会使坯体表面变粗糙，熔质填充在高低不平的表面上，互相啮合，增加两相之间的机械附着力。



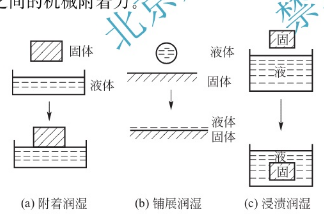



**图 6.14　润湿种类**

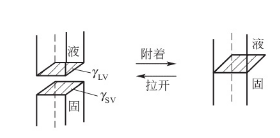



**图 6.15　附着功示意**

2）铺展润湿

液滴在固体表面上的铺展符合其平衡关系式 $\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV}\cos\theta$。当$\theta=0°$，润湿张力$F=\gamma_{LV}\cos\theta$最大，可以完全润湿，即液体在固体表面上自由铺展。

从式(6-44)得出，润湿的先决条件是 $\gamma_{SV} > \gamma_{SL}$，或者 $\gamma_{SL}$ 十分微小。当固、液两相的化学性能或化学结合方式很接近时，是可以满足这一要求的。因此，硅酸盐熔体在氧化物固体上一般会形成小的润湿角，甚至完全将固体润湿。而在金属熔体与氧化物之间，由于结构不同，界面能 $\gamma_{SL}$ 很大，$\gamma_{SV} < \gamma_{SL}$，使得 $\theta > 90°$，因而固体不被润湿。

从式(6-44)还可以看到 $\gamma_{LV}$ 的作用是多方面的，在润湿的系统($\gamma_{SV} > \gamma_{SL}$)中，$\gamma_{LV}$ 减小会

使 $\theta$ 变小，而在不润湿的系统($\gamma_{SV}<\gamma_{SL}$)中，$\gamma_{LV}$减小会使 $\theta$ 增大。

3) 浸渍润湿

这是指固体浸入液体中的过程。如将陶瓷生坯浸入釉中。在此过程中，固-气界面为固-液界面所代替，而液体表面没有变化。一种固体浸渍到液体中的自由能变可由下式表示。

$$-\Delta G=\gamma_{SV}-\gamma_{SL}=\gamma_{LV}\cos\theta \tag{6-49}$$

若 $\gamma_{SV}>\gamma_{SL}$，则 $\theta<90°$，于是浸渍润湿过程将自发进行。倘若 $\gamma_{SV}<\gamma_{SL}$，$\theta=90°$。

综上所述，可以看出三种润湿的共同点是液体将气体从固体表面排挤开，使原有的固-气(或液-气)界面消失，代之以固-液界面。铺展是润湿的最高标准，能铺展则必能附着和浸渍，要将固体浸于液体之中必须做功。

### 3. 影响润湿的因素

上面讨论的都是对理想的平坦表面而言，但是实际固体表面是粗糙和被污染的，这些因素对润湿过程会发生重要的影响。

1) 吸附膜的影响

应当指出，固体表面被污染后，其润湿行为会发生显著的变化。例如石蜡类物质污染了具有高表面能的玻璃后，玻璃表面就不能被水所润湿。当用某些强酸或强碱清洗，最终用铬酸清洗后，便可以得到洁净的玻璃表面，该表面便能被水湿润。固体表面的吸附现象也会引起润湿行为的变化，此时，Young 方程可以改写为

$$\cos\theta=\frac{(\gamma_{SV}-\pi)-\gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \tag{6-50}$$

式中，$\pi$ 为固体表面上被吸附物质的表面压力，该吸附物质使固体表面张力从 $\gamma_{SV}$ 变为($\gamma_{SV}-\pi$)。$\pi$ 项对于非润湿性液体通常是不重要的，而当润湿性增强时，$\pi$ 项便会变得十分重要。有时，某种液体可以润湿干燥的固体表面，但是不能润湿具有该液体蒸气吸附层的固体表面。上述表明，吸附膜的存在使接触角增大，起着阻碍液体铺展的作用，如图 6.16所示。这种效应对于许多实际工作都是重要的。在陶瓷生坯上釉前和金属与陶瓷封接等工艺中，都要使坯体或工件保持清洁，其目的是去除吸附膜，提高 $\gamma_{SV}$以改善润湿性。

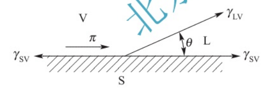


**图 6.16　吸附膜对接触角的影响**



2) 固体表面粗糙度的影响

研究表明，固体表面的非均匀性或粗糙性将对固-液之间的接触角产生影响。从热力学原理可知，当系统处于平衡时，界面位置的少许移动所产生的界面能的净变化应等于零。界面在固体表面上从图 6.17(a)中的 $A$ 点推进到 $B$ 点，这时固液界面积扩大 $\delta_S$，而固体表面减小了 $\delta_S$，液气界面积则增加了 $\delta_S\cdot\cos\theta$；但因实际的固体表面具有一定粗糙度，因此真正表面积较表观面积大(设大 $n$ 倍)。如图 6.17(b)所示，若界面位置同样从 $A'$点推移到 $B'$点，使真实固液界面的增大 $n\cdot\delta_S$，气界面实际上也减小了 $n\cdot\delta_S$，而液气界面积仍然增大了$\delta_S\cdot\cos\theta_n$。于是

$$\gamma_{SL}n\cdot\delta_S+\gamma_{LS}\delta_S\cdot\cos\theta_n-\gamma_{SV}\cdot\delta_S=0 \tag{6-51}$$

$$\cos\theta_n=\frac{n(\gamma_{SV}-\gamma_{SL})}{\gamma_{LV}}=n\cdot\cos\theta$$

$$\frac{\cos\theta_n}{\cos\theta}=n \tag{6-52}$$

式中，$n$ 是表面粗糙度系数；$\cos\theta_n$是对粗糙表面的表面接触角。由于 $n$ 值总是大于 1 的，故 $\theta$ 和 $\theta_n$的相对关系将按图 6.18 所示的余弦曲线变化，即 $\theta<90°$，$\theta>\theta_n$；$\theta=90°$，$\theta=\theta_n$；

图 6.17 表面粗糙度对润湿的影响

$\theta>90°$，$\theta<\theta_n$。因此，当真实接触角 $\theta<90°$时，粗糙度越大，表观接触角越小，就越容易润湿。当 $\theta>90°$时，则粗糙度越大，越不利于润湿。

粗糙度改善润湿与黏附强度的实例生活中随时可见，如水泥与混凝土之间，表面越粗糙，润湿性越好，而陶瓷元件表面被银，必须先将瓷件表面磨平并抛光，才能提高瓷件与银层间润湿性。

图 6.18 $\theta$ 和 $\theta_n$ 的关系

4. 接触角的测定

通常可以直接测定一个液滴静止在某平整固体表面上的夹角 $\theta$，这个 $\theta$ 角即为固-液相之间的接触角。



一种在常温下测定接触角的装置如图 6.19 所示。微米级喷射器射出的液泡与某固体表面接触，所形成的接触角可以用照相机拍摄下来或由显微望远测角仪直接读出。实验测定接触角时，由于实验条件的不同，会得到两种不同的实验值，它们的差值可能相当大。在固-液界面增大时，测得的接触角被称为“前进角”，反之则被称为“后退角”。这种现象常常被称为“滞后现象”。

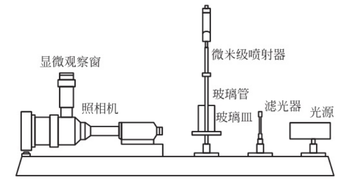



图 6.19 常温下测定接触角的装置

引起滞后现象的原因有三类：第一，液体表面或固体表面的污染引起滞后现象；第二，滞后现象与固体表面的粗糙程度有关；第三，滞后现象与固体表面、固-液界面上宏观分子尺度的低可动性有关。

另一种为高温下测定接触角的实验装置，其构造类似图 6.19 所示的装置，所不同的是试样室为一个小高温炉。两种试样在室温时均为固体，升到高温时，某一个固体试样熔融为液相而处在另一个固体的表面上。通过照相系统或录相系统记录下固-液相之间的接触行为，同时可以通过低倍显示屏或高倍显微镜直接观察。高温显微镜采用钨丝作发热体的小高温炉室，温度可以升高到 1450℃；采用钼片作发热体的小高温炉室，温度可以升高到 1750℃。这两种小高温炉内的保护气氛通常为氩气。

固-液相之间接触角的某些实验值示于表 6－4，数据是由不同的研究者所测定的。该表中列出了几种金属的高温熔液和碱性熔液在单晶 MgO 表面上的接触角数值，数值表明接触角的大小与晶面的方向有关，这类似于固体表面能与晶面方向的关系。

表 6-4　接触角的某些实验值

| 液体及其表面能($\times 10^{-7}$)/($J/cm^2$) | 相接触的固体 | 前进角/(°)(20～25℃) | d$\theta$/d$T$/(°/K) |
|---|---|---|---|
| 水银，484 | 聚四氟乙烯 | 150 | |
| 水，72 | 玻璃 | 很小 | |
| | 石蜡 | 110 | |
| | 聚四氟乙烯 | 98～112 | |
| | 氟化乙丙烯 | 108 | −0.05 |
| | 聚乙烯 | 96 | −0.11 |
| | 聚丙烯 | 108 | −0.02 |
| | 人体皮肤 | 90 | |
| | 石墨 | 86 | |
| | 热解碳 | 72 | |
| | 金 | 0 | |
| | 铂 | 40 | |
| | 碘化银 | 17 | |
| | | $\theta$ 值： | |
| 铜(1300℃) | MgO(100) | 106(1300℃) | |
| | MgO(110) | 159(1300℃) | |
| | MgO(111) | 149(1300℃) | |
| 铁(1600℃) | MgO(100) | 59(1600℃) | |
| | MgO(110) | 110(1600℃) | |
| | MgO(111) | 90(1600℃) | |
| 熔渣(1400℃) { $SiO_2$ 40%、$Al_2O_3$ 20%、CaO 40% } | MgO(100) | 9(1400℃) | |
| | MgO(110) | 17(1400℃) | |
| | MgO(111) | 32(1400℃) | |



### 6.3.4　固液界面的黏附

固体表面的剩余力场不仅可与气体分子及溶液中的质点相互作用发生吸附，还可与其紧密接触的固体或液体的质点相互吸引而发生黏附。黏附现象的本质和吸附一样，都是两种物质之间表面力作用的结果。黏附作用可通过两固相相对滑动时的摩擦、固体粉末的聚集和烧结等现象表现出来。

黏附对于薄膜镀层，不同材料间的焊接以及玻璃纤维增强塑料、橡胶、水泥、石膏等复合材料的结合等工艺都有特殊的意义。尽管黏附涉及的因素很多，但本质上是一个表面化学问题。良好的黏附要求黏附的地方完全致密并有高的黏附强度。一般选用液体和易于变形的热塑性固体作为黏附剂，因此，黏附通常发生在固-液界面上，并决定于如下表面化学条件。

1. 润湿性

对液相参与的黏附作用，必须考虑固-液之间的润湿性能。在两固体空隙之间，液体的

毛细管现象所产生的压力差，有助于固体的相互结合。如液体能在固体表面上的铺展，则不仅液体用量少，而且可增大压力差，提高黏附强度；反之，如果液体不能润湿固体，在两相界面上，将会出现气泡、空隙，这样就会降低黏附强度。因此，黏附面充分润湿是保证黏附处致密和强度的前提，润湿愈好黏附也愈好。如上所述，用临界表面张力 $\gamma_c$ 或润湿张力 $F$ 作为润湿性的度量，其关系由 $F=\gamma_{LV}\cos\theta=\gamma_{SV}-\gamma_{SL}$ 决定。

2. 黏附功(W)

黏附力的大小与物质的表面性质有关，黏附程度可通过黏附功衡量。黏附功是指分开单位面积黏附界面所需要的功或能。等于新形成表面的表面能 $\gamma_{SV}$ 和 $\gamma_{LV}$ 以及消失的固液界面的界面能 $\gamma_{SL}$ 之差，即

$$W=\gamma_{LV}+\gamma_{SV}-\gamma_{SL} \tag{6-53}$$

与式 $\gamma_{SV}=\gamma_{SL}+\gamma_{LV}\cos\theta$ 合并得

$$W=\gamma_{LV}(\cos\theta+1) \tag{6-54}$$

式中，$\gamma_{LV}(\cos\theta+1)$ 也称黏附张力。可以看到，当黏附剂给定($\gamma_{LV}$ 值一定)时，$W$ 随 $\theta$ 减小而增大。因此，式(6-54)可作为黏附性的度量。黏附功标志着固-液两相铺展结合的牢固强度，黏附功的数值越大，将液体从固体表面拉开要耗费的能量越大，说明固-液两相互相结合的越牢固；相反，黏附功越小，则越容易分离。用耐火泥浆喷补高温炉衬时，喷补初期，为了是泥浆能牢固地黏附于喷面，希望它们之间有较大的黏附功，相反，为了延长耐火材料的使用寿命，可从黏附功数值大小考虑选料。

3. 黏附面的界面张力 $\gamma_{SL}$

界面张力的大小反映界面的热力学稳定性。$\gamma_{SL}$ 越小，黏附界面越稳定，黏附力也越大。同时从式(6-49)可见，$\gamma_{SL}$ 越小则 $\cos\theta$ 或润湿张力就越大。

4. 相溶性或亲和性

润湿不仅与界面张力有关，也和黏附界面上两相的亲和性有关。例如，水和水银两者表面张力分别为 $72\times10^{-3}$N/m 和 $500\times10^{-3}$N/m，但水却不能在水银表面铺展，说明水和水银是不亲和的。所谓相溶或亲和，就是指两者润湿时自由焓变化 $\Delta G<0$。因此相溶性越好，黏附也好。由于 $\Delta G=\Delta H-T\Delta S$($\Delta H$ 为润湿热)，故相溶性的条件应是 $\Delta H<T\Delta S$，并可用润湿热 $\Delta H$ 来度量。对于分子间由较强的极性键或氢键结合时，$\Delta H$ 一般小于或接近于零。

良好黏附的表面化学条件应有如下几点。

① 润湿性要好；

② 黏附功要大，以保证牢固黏附。为此应使 $F=\gamma_{SL}\cos\theta=\gamma_{SV}-\gamma_{SL}$；

③ 黏附面的界面张力 $\gamma_{SL}$ 要小，以保证黏附界面的热力学稳定；

④ 黏附剂与被黏附体间相溶性要好，以保证黏附界面的良好键合和强度，为此润湿热要低。

上述条件是当 $\gamma_{SV}-\gamma_{SL}=\gamma_{LV}$ 的平衡状态时求得的。倘若 $\gamma_{SV}-\gamma_{SL}>\gamma_{LV}$ 时，情况将有其他变化。

另外，黏附性能还与多种因素有关，常见的有以下几个方面：

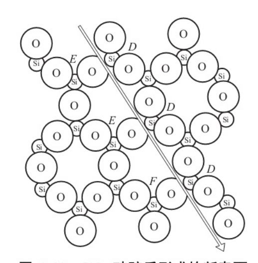
① 固体表面的清洁度。若固体表面吸附有气体(或蒸气)而形成气膜，会明显减弱甚至会完全破坏黏附性能。

② 固体分散度。一般说，固体细小时，黏附效应比较明显。提高固体的分散度，可以扩大接触面积，从而提高黏附强度，这也是硅酸盐工业生产中一般使用粉体原料的一个原因。

③ 固体在外力作用下的变形程度。固体较软或者在外力来作用下易于变形，就会引起接触面积的增加，从而提高黏附强度。

### 6.3.5 固体表面改性

*1. 表面官能团与选择性反应活性*


**图 6.20 $SiO_2$ 破碎后形成的新表面**

表面活性起因于表面自由能，表面选择反应活性则起因于表面官能团的种类和极性。晶体结构的周期连续性在表面处中断，使表面质点排列有序程度降低，晶格缺陷增多。结果导致表面结构不同于内部，含有不饱和的价键，这使固体表面形成了带有不同极性的表面官能团，从而具有不同的选择性反应的能力。随着比表面增大，表面官能团数目也增多。对于比表面 $1m^2/g$ 以上的粉体或纤维材料，这种表面官能团对其反应活性和表面性质的影响就明显地表现出来。图 6.20 是 $SiO_2$ 破碎后形成的新表。其中 $Si^{4+}$ 位于图面之下，并与上层 $O^{2-}$ 离子结合，$Si^{4+}$ 离子的配位数为 4。每个 $O^{2-}$ 离子为 2 个相邻的 $Si^{4+}$ 离子共有。在每个 Si—O 键上 $Si^{4+}$ 只占有 $1/2O^{2-}$。故硅氧四面体可表示为 $Si^{4+}(O^{2-}/2)_4$。设晶体沿图中箭头方向被劈开形成两个新断面。由于 Si—O 键被切断成 *D* 和 *E* 两种 Si—O 配位方式。由图可见，在 *D* 断面上的 $Si^{4+}$ 占有三个 $1/2O^{2-}$，形成 $Si^{4+}(O^{2-}/2)_3$，故剩余一个正电荷，即 $(—O)_3Si^{\oplus}$ 配位；在 *E* 断面上的 $Si^{4+}$ 则占有三个 $1/2O^{2-}$ 和一个 $O^{2-}$，形成 $Si^{4+}(O^{2-}/2)_3 \cdot O^{2-}$，故剩余一个负电荷，即 $^{\ominus}O-Si(O—)_3$。因此在断面处就形成了带有不同极性的基团而呈现选择反应活性。它可以和苯、苯乙烯、1-丁醇、环己烷等反应。随着反应物不同，其反应产物和历程也不同，从而改变了表面化学性质。例如和苯乙烯反应时，反应首先在表面的 $(—O)_3Si^{\oplus}$ 处开始引起如下的聚合反应：

$$\equiv O_3Si^{\oplus} + CH_2CHC_6H_5 \rightarrow \equiv O_3Si - CH_2\overset{\oplus}{C}HC_6H_5$$

$$\equiv O_3Si - CH_2\overset{\oplus}{C}HC_6H_5 + CH_2CHC_6H_5 \rightarrow \equiv O_3Si - \left( \begin{array}{c} CH_2CH \\ \downarrow \\ C_6H_5 \end{array} \right) CH_2\overset{\oplus}{C}HC_6H_5$$

此反应可因表面的 $^{\ominus}O-Si(O—)_3$ 作用或歧化反应而停止，其生成产物是憎水和亲油性的。

一般 $SiO_2$ 或其他硅酸盐和氧化物晶体的新表面形成后，其表面基团具有强烈的吸水性。产生水解反应后形成硅醇和硅氧烷基团。水分子可配位于一些硅醇基团周围形成一个表面覆盖层。应用热分析或红外光谱可以研究表面 $OH^-$ 含量，并区别其吸附水和结构水 $OH^-$ 基。

2. *表面改性和表面活性剂*

如上所述，由于表面官能团的种类和结构不同，固体表面性质和结构也随之变化。表面改性就是通过各种表面处理来改变固体表面的结构和特性以适应各种预期的要求。例如一般无机填料的亲水性可以经表面处理改为疏水性和亲油性，以提高它对有机物质的润湿和结合强度，从而改善这类复合材料的各种理化性能。

表面改性处理实质上是通过改变其表面结构状态和官能团来实现的。其中最常用的是采用有机表面活性剂，它是能降低界面张力的由亲水基和憎水基构成的一系列有机化合物，其分子模型示意如图 6.21 所示。表面活性剂分子由两部分组成，一端是具有亲水性的极性基，另一端具有憎水性(也称亲油性)的非极性基。适当地选择表面活性剂的这两个原子团的比例就可以控制其油溶性和水溶性的程度，制得符合要求的表面活性剂。憎水基主要是各种脂肪族烃基和芳香族烃基以及带有脂肪族支链的芳香族烃基等。憎水基越长，即分子量越大，其水溶性越差。憎水强弱顺序如下：脂肪族烃(石蜡烃＞烯烃)＞带脂肪族支链的芳香烃＞芳香烃＞带弱亲水基的，如蓖麻油酸(—OH 基)。亲水基的种类繁多，常见的有脂肪酸盐(—COOM)、硫酸能盐(—$OSO_3M$)、磺酸盐(—$SO_3M$)及铵或烷基铵的组化物($H_3N \cdot HCl^-$ 和 $R_3N \cdot R \cdot Cl^-$)和羟基等。一般说来，亲水基位于憎水基末端的，比在靠近中间的具有较好的去污能力；而亲水基位于靠近憎水基中间的，比在末端的润湿能力要好。分子量较小的表面活性剂，较宜于作润湿剂和渗透剂；而分子量较大的则作为洗涤剂和乳比剂较好。

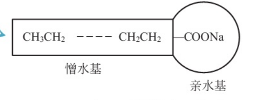



**图 6.21 表面活性剂分子模型**

**小知识：玻璃钢生产**

例如玻璃纤维增强塑料(即玻璃钢)生产中，由于玻璃纤维表面常存在有≡Si－OH 或＞Al－OH 基团，有较强的亲水性，使之与树脂的粘着恶化。为改善结合强度和机电性能，应使玻璃纤维表面改性成为憎水和亲油的。为此，生产上常采用有机硅烷系列和异丁烯酸氯化铬络合物两种表面活性物质作表面处理剂。有机硅烷系列表面处理剂可用 R—$Si(X)_3$ 表示，其中 R 为甲基、乙基、乙烯等饱和和不饱和烃基；X 为 $Cl^-$、烷氧基等亲水基团。X 基团与玻璃纤维表面 $OH^-$ 基反应而脱羟使表面改性，然后通过另一个基团 R 与树脂中未缩合的反应基因，如聚酯树脂中的羧基、环氧树脂中的环氧基、仲羟基或酚醛树脂中的羟甲基等结合。对于异丁烯酸氯化铬络合物，首先是表面处理剂水解形成 OH 基，再和玻璃纤维表面的 OH 基脱水而结合使表面改性，同时通过处理剂上的异丁烯双键和树脂中的不饱和键反应。可见两种表面处理剂都是通过它们的两个不同性质的基团把树脂和玻璃纤维桥联而达到牢固结合的。

表面活性剂必须指明对象，而不是对任何表面都适用的。如钠皂是水的表面活性剂，对液态铁就不是；反之，硫、碳对液态铁是表面活性剂，对水就不是。一般来说，非特别指明，表面活性剂都对水而言。

在陶瓷工业中为了改善瓷料的成型性能广泛使用各种表面活性剂作为稳定剂、增塑剂和粘结剂。如氧化铝瓷在成型时，$Al_2O_3$ 粉用石蜡做定型剂。$Al_2O_3$ 粉表面是亲水的，而石蜡是亲油的，为了降低坯体收缩应尽量减少石蜡用量。生产中加入油酸来使 $Al_2O_3$ 粉亲水性变为亲油性。油酸分子为 $CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$，其亲水基向着

$Al_2O_3$ 表面，而憎水基团向着石蜡。$Al_2O_3$ 表面改为亲油性可以减少用蜡量并提高浆料的流动性，使成型性能改善。用于制造高频电容器瓷的化合物 $CaTiO_3$，其表面是亲油的。成型工艺需要其与水混合，加入烷基苯磷酸钠，使憎水基吸在 $CaTiO_3$ 面而亲水基向着水溶液，此时 $CaTiO_3$ 表面由憎水改为亲水。

水泥工业中为提高混凝土的力学性能，在新拌和混凝土中要加入减水剂，促进水泥充分水化，提高混凝土的密集性和强度。目前，常用的减水剂是阴离子型表面活性物质，如多元醇系、木质素、多羧酸系、聚丙基磺酸盐。在水泥加水搅拌及凝结硬化时，由于水化过程中水泥矿物($C_3A$、$C_4AF$、$C_3S$、$C_2S$)所带电荷不同，引起静电吸引，或由于水泥颗粒某些边棱角互相碰撞吸附，范德瓦尔斯力作用等均会形成絮凝状结构，如图 6.22(a)所示。这些絮凝状结构中包裹着很多拌和水，因而降低了新拌混凝土的和易性。如果再增加用水量来保持所需的和易性，会使水泥石结构中形成过多的孔隙而降低强度。加入减水剂的作用是将包裹在絮凝物中的水释放(图 6.22(b))。减水剂憎水基团定向吸附于水泥质点表面，亲水基团指向水溶液，组成单分子吸附膜。由于表面活性剂分子的定向吸附使水泥质点表面上带有相同电荷，在静电斥力作用下，使水泥-水体系处于稳定的悬浮状态，水泥加水初期形成的絮凝结构瓦解，游离水释放，从而达到既减水又保持所需和易性的目的。因此可以认为由于吸附而引起的分散是减水的主要机理。

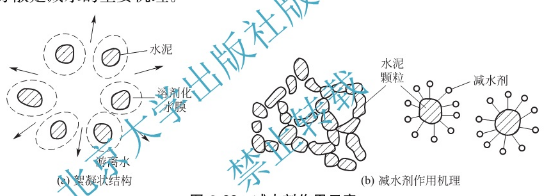




**图 6.22　减水剂作用示意**

此外，为了消除和减少硅酸盐工厂的粉尘污染，在扬尘点常用水喷雾法防尘。但因水对粉尘润湿能力较差，为提高除尘效果常在水中添加表面活性剂。表 6－5 所列为添加表面活性剂对水润湿粉尘能力的影响。由表可见，添加表面活性剂后，润湿能力改善了，因而相应的除尘效果也提高了。

**表 6－5　添加表面活性剂对水润湿粉尘能力的影响**

| 水和表面活性剂 | 表面活性剂类型 | 表面张力达因/厘米 | 在粉粒面的接触角 | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | 方解石 | 石英 | 辉石 |
| 水 | | 72 | 68 | 53 | 56 |
| $[C_{16}H_{23}(NCH_3)_3CH_2C_6H_3]\ Cl^-$ | ＋ | 28 | 55 | 48 | 44 |
| $C_2H_{12}$(环)$O_1C_2H_4O_3SO_4Na_3$ | － | 36 | 40 | 47 | 33 |
| $C_{12}H_{26}CON(C_2H_4OH)_2$ | 非离子型 | 30 | 29 | 35 | 35 |

目前，表面活性剂在无机非金属材料工艺中的应用已很广泛，常用的有油酸、硬脂酸钠等，但选择合理的表面活性剂尚不能从理论上解决，还要通过多次反复试验。

# 6.4 浆体胶体化学原理

胶体是由物质三态(固、液、气)所组成的高分散度的粒子作为分散相，分散于另一相(分散介质)中所形成的系统。在无机材料制备工艺中经常遇到的是固相分散到液相中去所形成的胶体，这种分散系统按分散相粒子大小又可分为下列几类：

(1) 真溶液　　粒子半径在 1nm 以下；

(2) 溶胶　　　1nm～0.1μm；

(3) 悬浮液　　0.1μm～10μm；

(4) 粗分散系统　　10μm 以上。

胶体化学研究对象主要是溶胶和悬浮液。

在硅酸盐工业中经常遇到泥浆系统，黏土粒子为分散相，粒度一般均在 0.1μm～10μm 范围(有时更粗)，因此它更接近介于溶胶-悬浮液-粗分散体系之间的一种特殊状态。黏土有带电和水化等性质，在适量电解质作用下泥浆具有溶胶稳定的特性。但由于泥浆粒度分布范围很宽，细分散粒子有聚结降低表面能的趋势和粗颗粒有重力沉降作用。因此，聚结不稳定性(聚沉)是泥浆的必然结果。分散和聚沉这两个方面除了与黏土本性有关外，还与外加电解质数量及种类、温度、泥浆浓度等因素有关，这就构成了黏土-水系统胶体化学性质的复杂性。这些性质是无机材料制备工艺的重要理论基础。



## 6.4.1 黏土-水系统

黏土矿物包括高岭石、蒙脱石、伊利石、绿泥石等一系列矿物。它们都属于层状结构的硅酸盐矿物。因层间化学键较弱，晶格变形大，晶体生长速度极小，很少有大的结晶，常成为粒度小于 2 微米的分散矿物。因此黏土矿物具有很大比面积(如高岭石约 $20m^2/g$，蒙脱石约 $100m^2/g$)，表现出各种表面化学性质。

### 1. 黏土胶体

黏土胶体不是指干燥黏土，而是加水后的黏土-水两相系统。

黏土粒子常是片状的，其层厚的尺寸往往符合于胶体粒子范围，即使另外两个方向的尺寸很大，但整体上仍可视为胶体。例如，蒙脱石膨胀后，其单位晶胞厚度可劈裂成 1nm 左右的小片，分散于水中即成为胶体。

除了分散尺寸外，分散相与分散介质的界面结构对胶体同样是重要的。一般认为，即使系统仅含 1.5%以下的胶体粒子，整体上其界面就可能很大，并表现出胶体性质。许多黏土虽然几乎不含 0.1μm 以下的粒子，但仍是呈现胶体性质。这显然应从界面化学角度去理解。

黏土中的水可分为吸附水和结构水两种。前者是吸附在黏土矿物层间，在 100～200℃的较低温度下可以脱去；后者是以 OH 基形式存在于黏土晶格中，其脱水温度随黏土种类不同而异，波动在 400～600℃左右。对于黏土-水系统性质而言，吸附水往往是更为重要的。

黏土晶格的表面，是由 $OH^-$ 和 $O^{2-}$ 离子排列成层状的六元环状。吸附水是彼此联结成如图 6.23 所示那样的六角形网层，即六角形的每边相当于羟键、一个水分子的氢键直指邻近分子的负电荷。但水分子中一半氢原子没有参加网内结合，它们与黏土晶格的表面氧层间的吸引作用，而联结在黏土矿物的表面上。第二个水网层同样由未参加网内结合的氢原子，通

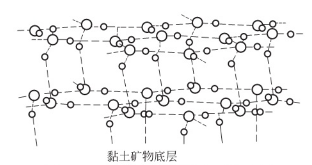



图 6.23　直接联结到黏土矿物底面上底吸附水的位形

过氢键与第一网层相联结。依次重叠直到水分子的热运动足以克服上述键力作用时，逐渐过渡到不规则排列。

从这样的结构模型出发，黏土吸附水可分为三种。即牢固结合水，它是接近于黏土表面的有规则排列的水层，厚度3～10个水分子厚度，性质不同于普通水，相对密度为1.28～1.48，冰点较低，也称非液态吸附水；松结合水系指规则排列过渡到不规则排列水层；自由水即最外面的普通水层，也称流动水层。

不同结合状态的吸附水对黏土-水系统的陶瓷工艺性质有重要关系。例如塑性泥料要求其含水量达到松结合状态，而流动泥浆则要求有自由水存在。但是不同黏土矿物的吸附水和结构水并不尽相同。这主要取决于黏土结构、分散度和离子交换能力。

2. 黏土的带电性

1809年卢斯发现分散在水中的黏土粒子可以在电流的影响下向阳极移动，如图6.24所示。由此可见黏土粒子是带负电的。黏土的带电原因如下。

1）黏土层面上的负电荷

黏土晶格内离子的同晶置换造成电价不平衡使之板面（垂直于 $C$ 轴的面）上带负电，板面上可以依靠静电引力吸引一些介质中的阳离子以平衡其负电荷。

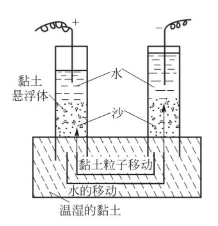



图 6.24　黏土的电泳

硅氧四面体中四价的硅被三价铝所置换，或者铝氧八面体中三价的铝被二价的镁、铁等取代，就产生了过剩的负电荷，这种电荷的数量取决于晶格内同晶置换的多少。例如，蒙脱石其负电荷主要是由铝氧八面体中 $Al^{3+}$ 被 $Mg^{2+}$ 等二价阳离子取代而引起的。除此以外，还有总负电荷的5%是由 $Al^{3+}$ 置换硅氧四面体中的 $Si^{4+}$ 而产生的。蒙脱石的负电荷除部分由内部补偿外，单位晶胞还约有0.66个剩余负电子。伊利石中主要由于硅氧四面体中的硅离子约有1/6被铝离子所取代，使单位晶胞中有1.3～1.5个剩余负电荷。这些负电荷大部分被层间非交换性的 $K^{+}$ 和部分 $Ca^{2+}$、$H^{+}$ 等所平衡，只有少部分负电荷对外表现出来。高岭石中存在少量铝对硅的同晶置换现象，其量约为每100g土有 $2\times10^{-3}$mol。

黏土的负电荷还可以由吸附在黏土表面的腐殖质离解而产生。这主要是由于腐殖质的羧基和酚羧基的氢解离而引起的。这部分负电荷的数量是随介质的pH而改变，在碱性介质中有利 $H^{+}$ 离解而产生更多的负电荷。

2）黏土边棱上的正电荷

实验证实高岭石的边面（平行于 $C$ 轴的面）在酸性条件下，由于从介质中接受质子而使边面带正电荷。

1942年西奈（Thiessen）在电子显微镜中看到带负电荷胶体金粒被片状高岭石的棱边所吸，证明黏土也能带正电。高岭石在中性或极弱的碱性条件下，边缘的硅氧四面体中的两个氧各与一个氢相连接，同时各自以半个键与铝结合。由于其中一个氧同时与硅相连，所以这个氧带有1/2个正电荷；在酸性介质中与铝连接的原来带有1/2个负电荷的氧接受一个质子而变成带有1/2个正电荷，这样就使边面共带有一个正电荷。蒙脱石和伊利石的边面也可能出现正电荷。

3）黏土离子的综合电性

黏土的正电荷和负电荷的代数和就是黏土的净电荷。由于黏土的负电荷一般都远大于正电荷，因此黏土是带有负电荷的。

黏土胶粒的电荷是黏土-水系统具有一系列胶体化学性质的主要原因之一。

3. 黏土的离子吸附与交换

1）离子交换概念和特点

由于黏土颗粒表面带电，必然要吸附介质中的阳离子来中和其所带的负电荷，其吸附量决定于中和表面电荷所需的量，吸附能则取决于被吸附离子的作用力场。因此，可以用一种离子取代原先吸附于黏土上的另一种离子，这称为离子交换。依黏土表面所带电性不同，有阳离子交换和阴离子交换两种。其交换具有以下特点：同性离子相互交换；离子以等当量交换；交换和吸附是可逆过程；离子交换并不影响黏土本身结构。

2）吸附与交换的区别

对 $Ca^{2+}$ 而言是由溶液转移到胶体上，这是离子的吸附过程。但对被黏土吸附的 $Na^{+}$ 转入溶液而言是解吸过程。吸附和解吸的结果，使钙、钠离子相互换位即进行交换。由此可见，离子吸附是黏土胶体与离子之间相互作用，而离子交换则是离子之间的相互作用。

离子吸附：黏土＋$2Na^{+}$＝黏土－$2Na^{+}$

离子交换：黏土－$2Na^{+}$＋$Ca^{2+}$＝黏土－$Ca^{2+}$＋$2Na^{+}$

3）影响离子交换的因素

同一种矿物组成的黏土其交换容量不是固定在一个数值，而是在一定范围内波动。黏土的阳离子交换容量通常代表黏土在一定 pH 条件下的净负电荷数，由于各种黏土矿物的交换容量数值差距较大，因此测定黏土的阳离子交换容量也是鉴定黏土矿物组成的方法之一。黏土吸附的阳离子的电荷数及其水化半径都直接影响黏土与离子间作用力的大小。当环境条件相同时，离子价数愈高则与黏土之间吸力愈强。黏土对不同价阳离子的吸附能力次序为 $M^{3+}>M^{2+}>M^{+}$（M 为阳离子）。如果 $M^{3+}$ 被黏土吸附则在相同浓度下 $M^{+}$、$M^{2+}$ 不能将它交换下来，而 $M^{3+}$ 能把已被黏土吸附的 $M^{2+}$、$M^{+}$ 交换出来。但 $H^{+}$ 是特殊的，由于它的容积小，电荷密度高，黏土对它吸力最强。

4）水化离子

阳离子在水中常常吸附极化的水分子，从而形成水化阳离子。水化膜的厚度与离子半径大小有关，见表 6-6。对于同价离子，半径愈小则水膜愈厚。如一价离子水膜厚度 $Li^{+}>Na^{+}>K^{+}$。这是由于半径小的离子对水分子偶极子所表现的电场强度大所致，水化半径较大的离子与黏土表面的距离增大，它们之间吸力就小。对于不同价离子，情况就较复杂。一般高价离子的水化分子数大于低价离子，高价离子具有较高的表面电荷密度，它的电场强度将比低价离子大，此时高价离子与黏土颗粒表面的静电引力的影响可以超过水化膜厚度的影响。

**表 6-6 离子半径与水化离子半径**

| 离子 | 正常半径/nm | 水化分子数 | 水化半径/nm | 离子 | 正常半径/nm | 水化分子数 | 水化半径/nm |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $Li^{+}$ | 0.078 | 14 | 0.73 | $Cs^{+}$ | 0.165 | 0.2 | 0.36 |
| $Na^{+}$ | 0.098 | 10 | 0.56 | $Mg^{2+}$ | 0.078 | 22 | 1.08 |
| $K^{+}$ | 0.133 | 6 | 0.38 | $Ca^{2+}$ | 0.106 | 20 | 0.96 |
| $NH_4^{+}$ | 0.143 | 3 | — | $Ba^{2+}$ | 0.143 | 19 | 0.88 |
| $Rb^{+}$ | 0.149 | 0.5 | 0.36 | | | | |

5) 离子交换容量(简称 c. e. c)及交换序

离子交换容量为 pH=7 时 100g 干黏土吸附某种离子的物质的量，单位为 mmol。离子交换容量与黏土种类、带电机理、结晶度、分散度以及交换位置的填塞等因素有关。例如阳离子交换作用既发生在解离面上，也发生在边棱上，而阴离子交换作用则仅发生在边棱上。对于高岭土类，因破键是带电的主要因素，故阳离子交换量基本上和阴离子交换量相等。而蒙脱石类和蛭石类矿物，则阳离子交换量显著地大于阴离子交换量，这是因为它的带电机理主要是同晶取代。伊利石、绿泥石等其阴离子交换量略低于阳离子交换量。常见黏土的离子交换容量见表 6－7，不同粒度高岭土的离子交换容量见表 6－8。

**表 6－7　常见黏土的离子交换容量**

| 矿物 | 阳离子交换容量(100g 土)/mmol | 阴离子交换容量(100g 土)/mmol |
|---|---|---|
| 高岭土 | 3～15 | 7～20 |
| 多水高岭土 | 20～40 | — |
| 埃洛石($2H_2O$) | 5～10 | 7～20 |
| 埃洛石($4H_2O$) | 40～50 | ≈80 |
| 伊利石 | 10～40 | — |
| 蒙脱石 | 75～150 | 20～30 |
| 绿泥石 | 10～40 | — |
| 蛭石 | 100～150 | — |



**表 6－8　不同粒度高岭土的离子交换容量**

| 平均粒径/μm | 比表面积/($m^2$/g) | 交换容量(NaOH 毫克当量/100 克黏土) |
|---|---|---|
| 10.0 | 1.1 | 0.4 |
| 4.4 | 2.5 | 0.6 |
| 1.8 | 4.5 | 1.0 |
| 1.2 | 11.7 | 2.3 |
| 0.56 | 21.4 | 4.4 |
| 0.29 | 39.8 | 8.1 |

交换性离子的置换能力：在其他条件相同时，阳离子电价越高，置换能力越强，而一旦被吸附于黏土就越难被置换。在电价相等时，置换能力随离子半径增大而增强。离子半径越大，阳离子水化能力减小，而水化后半径较小。例如 $Li^+$ 离子半径较小(0.78Å)，具有强的水化能力，水化后半径远大于其他一价金属离子。因此可以根据水化后阳离子和氧离子结合键能大小确定阳离子的置换顺序。表 6－9 列出不同阳离子的水化能力及其与 $O^{2-}$ 的结合键能。根据离子价效应及离子水化半径，可将黏土的阳离子交换序排列

如下：

$$H^+ > Al^{3+} > Ba^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+} > NH_4^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$$

在此顺序中，$H^+$是例外的，氢离子由于离子半径小，电荷密度大，占据交换吸附序首位。在多数情况下，它的作用是类似于二价或更高价阳离子。在离子浓度相等的水溶液里，位于序列前面的离子能交换出序列后面的离子。

**表6-9　不同阳离子和牢固结合$O^{2-}$离子的结合能力**

| 阳离子 | 水化膜中的水分子数 | 阳离子半径/Å | 水化后半径/Å | R—O距离 $d$/Å | 结合能力$\frac{Z_1Z_2}{d}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $Li^+$ | 7 | 0.78 | 3.7 | 5.05 | 0.20 |
| $Na^+$ | 5 | 0.98 | 3.3 | 4.65 | 0.21 |
| $K^+$ | 4 | 1.33 | 3.1 | 4.45 | 0.22 |
| $NH_4^+$ | 4 | 1.43 | 3.0 | 4.35 | 0.23 |
| $Mg^{2+}$ | 12 | 0.78 | 4.4 | 5.75 | 0.35 |
| $Ca^{2+}$ | 10 | 1.06 | 4.2 | 5.55 | 0.36 |
| $Al^{3+}$ | 6 | 0.57 | 1.85 | 3.20 | 0.94 |



阴离子置换能力除了上述结合能的因素外，几何结构因素也是重要的。例如$PO_4^{3-}$、$AsO_4^{3-}$、$BO_3^{3-}$等阴离子，因几何结构和大小与[$SiO_4$]四面体相似，因而能更强地被吸附。但$SO_4^{2-}$，Cl，$NO_3^-$等则不然。因此阴离子置换顺序为：

$$OH^- > CO_3^{2-} > P_2O_7^{4-} > I^- > Br^- > Cl^- > NO_3^- > F^- > SO_4^{2-}$$

上列的离子置换顺序通常称为霍夫曼斯特顺序，其离子吸附能力自左向右依次递减。若黏土粒子表面早先吸附了左边的离子，那么要用右边的离子来置换它就困难了。但因离子交换作用是化学计量的反应，它符合于质量作用定律。增加置换离子的浓度有可能改变置换顺序，不过，这种作用并非和浓度成比例的，浓度效应还有赖于被置换的离子种类、电价和尺寸等因素。如$K^+$离子由于尺寸较大易进入双层黏土矿物的层间六元环空腔，倾向于形成[$KO_{12}$]配位而使它失去交换能力，成为非交换性的阳离子。白云母中的$K^+$离子便是一个典型的实例。

4. 黏土-水系统的电动性质

1) 黏土胶团

如图6.25(a)所示，黏土胶团包括三个不同层次：即胶核(黏土粒子本身)，胶粒(胶核加吸附层)和胶团(胶粒加扩散层)。设黏土粒子是带负电的，由于静电吸引，水溶液中的$H^+$或其他金属等异号离子就会被黏土粒子表面吸附，并形成一个吸附层。由于离子的水化作用，因此被吸附到吸附层中的是水化了的异号离子；在该吸附层的外面，由于吸引力较弱，距粒子表面较远，因而被吸附的异号离子将依序减少，形成一个离子浓度逐渐减少的扩散层。在扩散层以外，水化的异号离子则可自由移动而不再受粒子表面静电引力的影响。这样，围绕带电的黏土粒子便形成两个吸附层，即双电层结构。一个是吸附得较牢固，离子不能自由移动的吸附层，一个是吸附地较松弛，离子可以自由移动的扩散层，如图6.25(b)所

示。因此，胶团中被吸附的水化离子和溶液中的水化离子是处在动态平衡的。

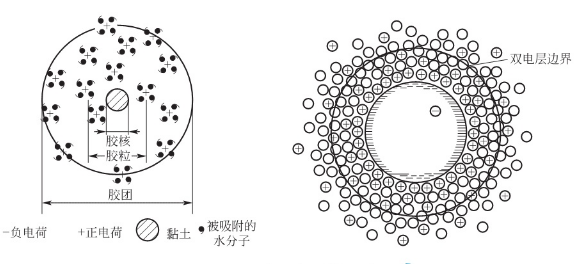



**图 6.25　黏土胶团结构示意**



2）黏土与水的作用

水在黏土胶粒周围随着距离增大，结合力的减弱而分成牢固的结合水、疏松结合水、自由水。

(1)牢固的结合水。黏土颗粒(又称胶核)吸附着完全定向的水分子层和水化阳离子，这部分水与胶核形成一个整体，一起在介质中移动(称为胶粒)，其中的水称为牢固结合水(又称吸附水膜)。其厚度为 3～10 个水分子厚。

(2) 疏松结合水。在牢固结合水周围一部分定向程度较差的水称为疏松结合水(又称扩散水膜)。

(3) 自由水。在疏松结合水以外的水为自由水。

结合水(包括牢固的结合水与疏松结合水)的密度大、热容小、介电常数小、冰点低，其物理性质与自由水是不相同的。黏土与水结合的数量可以用测量润湿热来判断。黏土与这三种水结合的状态与数量将会影响黏土-水系统的工艺性能。

影响黏土结合水量的因素有黏土矿物组成、黏土分散度、黏土吸附阳离子种类等。黏土的结合水量一般与黏土阳离子交换量成正比。对于含同一种交换性阳离子的黏土，蒙脱石的结合水量要比高岭石大。高岭石结合水量随粒度减小而增高，而蒙脱石与蛭石的结合水量与颗粒细度无关。

不同价的阳离子被黏土吸附后的结合水量通过实验证明(表 6-10)，黏土与一价阳离子结合水量>与二价阳离子结合的水量。同价离子与黏土结合水量随着离子半径增大而减少，如 Na 黏土>K 黏土。

**表 6-10　被黏土吸附的 $Na^+$ 和 $Ca^{2+}$ 的水化值**

| 黏土 | 吸附容量 | | 结合水量 g/100g 土 | 每个阳离子水化分子数 | Na 与 Ca 的水化值比 |
|---|---|---|---|---|---|
| | Ca | Na | | | |
| Na 黏土 | — | 23.7 | 75 | 175 | 23 |
| Ca 黏土 | 18.0 | — | 24.5 | 76.2 | |

3）黏土胶体的电动电位

(1) 电动性质概念。带电荷的黏土胶体分散在水中时，在胶体颗粒和液相的界面上会有

扩散双电层出现。在电场或其他力场作用下，带电黏土与双电层的运动部分之间发生剪切运动而表现出来的电学性质称为电动性质。

黏土胶粒分散在水中时，黏土颗粒对水化阳离子的吸附随着黏土与阳离子之间距离增大而减弱，又由于水化阳离子本身的热运动，因此黏土表面阳离子的吸附不可能整齐地排列在一个面上，而是随着与黏土表面距离增大。如图 6.26 所示，阳离子分布由多到少，到达 $d$ 点平衡了黏土表面全部负电荷，$d$ 点与黏土质点距离的大小则决定于介质中离子的浓度、离子电价及离子热运动的强弱等。

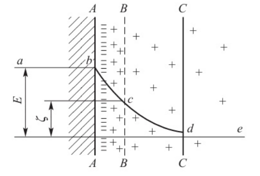


**图 6.26 黏土粒子的扩散双电层**

(2) 吸附层。在外电场作用下，黏土质点与一部分吸附牢固的水化阳离子(图 6.26 中 $AB$ 之间)随黏土质点向正极移动，这一层称为吸附层。

(3) 扩散层。另一部分水化阳离子不随黏土质点移动，却向负极移动，这层称为扩散层(图 6.26 中 $BC$ 之间)。

(4) 电动电位或 $\zeta$-电位。因为吸附层与扩散层各带有相反的电荷，所以相对移动时两者之间就存在着电位差，这个电位差称电动电位或 $\zeta$-电位。图 6.26 中 $BB$ 线和 $bd$ 曲线交点 $c$ 至 $de$ 线的距离表示电位大小，$de$ 线为零电位。

黏土质点表面与扩散层之间的总电位差称为热力学电位差(用 $E$ 表示)，$\zeta$-电位则是吸附层与扩散层之间的电位差，显然 $E>\zeta$。

(5) 电动电位或 $\zeta$-电位影响因素。

① $\zeta$-电位的高低与阳离子的浓度有关。$\zeta$-电位随扩散层增厚而增高，这是由于溶液中离子浓度较低，阳离子容易扩散而使扩散层增厚。当离子浓度增加，致使扩散层压缩，$\zeta$-电位也随之下降。当阳离子浓度进一步增加直至扩散层中的阳离子全部压缩至吸附层内，$\zeta$-电位等于零也即等电态。

② $\zeta$-电位的高低与阳离子的电价有关。黏土吸附了不同阳离子后，由不同阳离子所饱和的黏土其 $\zeta$-电位值与阳离子半径、阳离子电价有关。一般有高价阳离子或某些大的有机离子存在时，往往会出现 $\zeta$-电位改变符号的现象。用不同价阳离子饱和的黏土其 $\zeta$-电位次序为：$M^{+}>M^{2+}>M^{3+}$(其中吸附 $H_2O^{+}$ 为例外)。而同价离子饱和的黏土其 $\zeta$-电位次序随着离子半径增大，$\zeta$-电位降低。这些规律主要与离子水化度及离子同黏土吸引力强弱有关。

③ $\zeta$-电位的高低与黏土表面的电荷密度、双电层厚度、介质介电常数有关。根据静电学基本原理可以推导出电动电位的公式如下：

$$\zeta=4\pi\sigma d/D \tag{6-55}$$

式中，$\zeta$ 为电动电位，$\sigma$ 为表面电荷密度，$d$ 为双电层厚度，$D$ 为介质的介电常数。

从式(6-55)可见，$\zeta$-电位与黏土表面的电荷密度、双电层厚度成正比，与介质介电常数成反比。

黏土胶体的电动电位受到黏土的静电荷和电动电荷的控制，因此凡是影响黏土这些带电性能的因素都会对电动电位产生作用。黏土胶粒的 $\zeta$-电位值一般在 $-50$mV 以上。

由于一般黏土内腐殖质都带有大量负电荷，起到了加强黏土胶粒表面净负电荷的作用，因而黏土内有机质对黏土 $\zeta$-电位产电位有影响。如果黏土内有机质含量增加，则导致黏土 $\zeta$-电位升高。例如，河北唐山紫木节土含有机质 1.53%，测定原土的 $\zeta$-电位为 $-53.75$mV。用适当的方法去除其有机质后测得 $\zeta$-电位为 $-47.30$mV。

影响黏土电位值的因素还有黏土矿物组成、电解质阴离子作用、黏土胶粒形状和大小、表面光滑程度等。

**小知识：ζ-电位对泥浆的陶瓷工艺性质的影响**

通常，黏土-水系统是碱性的，因而可以认为黏土表面带负电，其双电层结构如图 6.27 所示。在黏土-水系统中，如果未加入电解质，则黏土微粒双电层中的反离子主要是 $H^+$。系统 pH 的变化，即 $H^+$ 浓度的变化，将影响双电层的厚度与 ζ 电势。当 pH 变小时，即 $H^+$ 浓度增大时，$H^+$ 将被更多地挤进吸附层而使双电层变薄、ζ 电势变小，如表 6-11 中实验值所示。如果在该系统中加入电解质 $Na_2SiO_3$ 或 $Na_2CO_3$ 或 $Na_4P_2O_7$ 或纸浆废液，$Na^+$ 与 $H^+$ 便交换取代。因为 $Na^+$ 水化程度高，容易形成水膜，使双电层变厚，所以 ζ 电势变大。结果，黏土微粒间斥力与斥力能均增大，使得系统的稳定性与流动性增强。当然，这类电解质加得过多，$Na^+$ 便会过多地挤进吸附层而使得双电层变薄、ζ 电势减小，得到相反的结果。

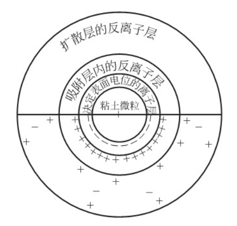



**图 6.27　黏土微粒的双电层结构**

**表 6-11　pH 对高岭土 ζ 电势的影响**

| pH | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| ζ 电势/mV | 23 | 29 | 34 | 38 | 42 | 46 | 49 |



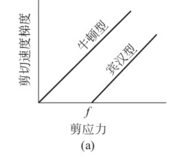
5. 黏土-水系统的流变性质

黏土泥料往往具有易于塑性成型或在一定条件下成为流动泥浆的特性，此称为流变性质。流变学是研究外力作用下物料变形或流动的性质。对于不同类型的物体其流变学方程也各不相同，流变学模型和流动曲线也不同。常见的流动类型有如下几种。

1. 理想流体(或牛顿型流体、粘性体)

理想流体或牛顿型流体服从牛顿定律，即应力与变形成比例，符合公式 $\sigma=\eta \mathrm{d}v/\mathrm{d}x$。

公式 $\sigma=\eta \mathrm{d}v/\mathrm{d}x$ 表示流体产生剪切速度 $\mathrm{d}v/\mathrm{d}x$ 与剪切应力 $\sigma$ 成正比例，比例系数为牛顿强度 $\eta$。如图 6.28(a)所示，用应力与速度梯度作图。当在物体上加以剪切应力，则物体开始流动，剪切速度与剪应力成正比。当应力消除后，变形不再复原。属于这类流动的物质有水、甘油、低分子量化合物溶液。



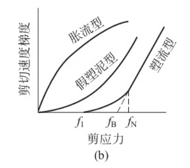




**图 6.28　流动曲线**

2）宾汉流动

宾汉流动的特点是应力必须大于流动极限值 $f$ 后才开始流动，一旦流动后，又与牛顿

型相同。即当应力不超过某一极限值以前，物体是刚性的。此流动极限值 $f$ 称流动极限或屈服值。流动曲线形式如图 6.28(a)所示。这种流动可写成

$$F-f=\eta \mathrm{d}v/\mathrm{d}x \tag{6-56}$$

若 $D=\mathrm{d}v/\mathrm{d}x$，式(6-56)写成

$$F/D=\eta+f/D$$

$$\eta_a=\eta+f/D \tag{6-57}$$

当 $D\to\infty$、$f/D\to 0$ 时，$\eta_a=\eta$，$\eta_a$ 称为宾汉流动黏度，通常又称为表观黏度。新拌混凝土接近于宾汉流动，这类流动是塑性变形的简例。

3）塑性流动

塑性流动的特点是施加的剪应力必须超过某一最低值——屈服值以后才开始流动，随剪切应力的增加，物料由紊流变为层流，直至剪应力达到一定值，物料也发生牛顿流动。流动曲线如图 6.28(b)所示。属于这类流动的物体有泥浆、油漆、油墨。硅酸盐材料在高温烧结时，晶粒界面间的滑移也属于这类流动。黏土具有荷电与水化等性质，黏土粒子分散在水介质中所形成的泥浆系统具有塑性流动的特点，黏土泥浆的流动只有较小的屈服值，而可塑泥团屈服值较大，它是黏土坯体保持形状的重要因素。

4）假塑性流动

假塑性流动曲线类似于塑性流动，但它没有屈服值，即曲线通过原点并凸向应力轴，如图 6.27(b)所示。它的流动特点是表观黏度随切变速率增加而降低。属于这一类流动的主要有高聚合物的溶液、乳浊液、淀粉、甲基纤维素等。

5）膨胀流动

膨胀流动曲线是假塑性的相反过程。流动曲线通过原点并凹向剪应力轴，如图 6.28(b)所示。这些高浓度的细粒悬浮液在搅动时好像变得比较粘稠，而停止搅动后又恢复原来的流动状态，它的特点是强度随切变速率增加而增加。属于这一类流动的一般是非塑性原料，如氧化铝、石英粉的浆料等。

6. 黏土-水系统的胶体性质

1）泥浆的流动性和稳定性

泥浆的流动性是指泥浆含水量低，强度小而流动度大的性质。泥浆的稳定性是指泥浆不随时间变化而聚沉，长时间保持初始的流动度。

在陶瓷注浆成型过程中，为了适应工艺的需要，希望获得含水量低，同时具有良好的流动性(流动度$=1/\eta$)、稳定性的泥浆(如黏土加水、水泥拌水)。为达到此要求，一般都在泥浆中加入适量的稀释剂(或称减水剂)，如水玻璃、纯碱、纸浆废液、木质素磺酸钠。图 6.29 和图 6.30 为泥浆加入减水剂后的流变曲线和泥浆稀释曲线。这是生产与科研中经常用于表示泥浆流动性变化的曲线。

图 6.29 通过改变剪切应力时，剪切速度的变化来描述泥浆流动状况。泥浆未加强(曲线1)显示高的屈服值。随着加入碱量增加，流动曲线平行于曲线 1 向着屈服值降低方向移动，得到曲线 2、3。同时泥浆黏度下降，尤其以曲线 3 为最低。当再在泥浆中加入 $Ca(OH)_2$ 时，曲线又向着屈服值增加方向移动(曲线 5，6)。



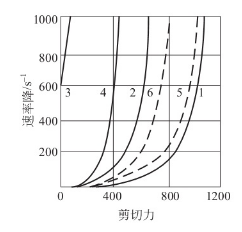



**图 6.29　H 高岭土的流变曲线(200g 土加 500ml 液体)**

1—未加碱；2—0.002mol NaOH；3—0.02mol NaOH；
4—0.2mol NaOH；5—0.002mol $Ca(OH)_2$；6—0.02mol $Ca(OH)_2$

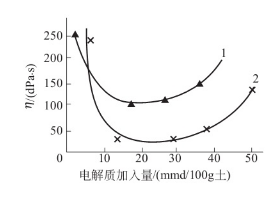



**图 6.30　黏土泥浆稀释曲线**

1—高岭土加 NaOH；
2—高岭土加 $Na_2SiO_3$

图 6.30 是表示黏土在加水量相同时，随电解质加入量增加而引起的泥浆黏度变化。从图可见当电解质加入量在 0.015～0.025mol/100g 范围内泥浆黏度显著下降，黏土在水介质中充分分散，这种现象称为泥浆的胶溶或泥浆稀释。继续增加电解质，泥浆内黏土粒子相互聚集黏度增加，此时称为泥浆的絮凝或泥浆增稠。

从流变学观点看，要制备流动性好的泥浆必须拆开黏土泥浆内原有的一切结构。由于片状黏土颗粒表面是带静电荷的，黏土的边面随介质 pH 的变化而既能带负电又能带正电，而黏土板面上始终带负电，因此片状黏土颗粒在介质中，由于板面、边面带同号或异号电荷而必然产生如图 6.31 所示的几种结合方式。



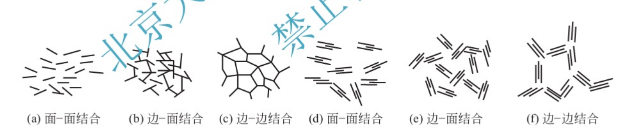



**图 6.31　片状黏土颗粒在水中的聚集形态**

很显然这几种结合方式只有面-面排列能使泥浆黏度降低，而边-面或边-边结合方式在泥浆内形成一定结构使流动阻力增加，屈服值提高。所以，泥浆胶溶过程实际上是拆开泥浆的内部结构，使边-边、边-面结合转变成面-面排列的过程。这种转变进行得愈彻底，黏度降低也愈显著。从拆开泥浆内部结构来考虑，泥浆胶溶必须具备以下几个条件。

(1) 介质呈碱性　欲使黏土泥浆内边-面、边-边结构拆开必须首先消除边-面、边-边结合的力。黏土在酸介质边面带正电，因而引起黏土边面与带负电的板面之间强烈的静电吸引而结合成边-面或边-边结构。黏土在自然条件下或多或少带少量边面正电荷，尤其高岭土在酸性介质中成矿，断键又是高岭土带电的主要原因。因此在高岭土中边-面或边-边吸引更为显著。在碱性介质中，黏土边面和板面均带负电，这样就消除边-面或边-边的静电吸力。同时增加了黏土表面净负电荷，使黏土颗粒间静电斥力增加，为泥浆胶溶创造了条件。

(2) 必须有一价碱金属阳离子交换黏土原来吸附的离子。黏土胶粒在介质中充分分散必须使黏土颗粒间有足够的静电斥力及溶剂化膜。这种排斥力由公式给出：

$$f \propto RD\zeta^2 \kappa e^{-\kappa d}$$

式中，$f$ 为黏土胶粒间的斥力；$R$ 为胶粒半径；$d$ 为两胶粒间距。固体微粒处在浓度较小的电解质溶液中时，双电层的厚度较大(即 $\kappa$ 值较小)，微粒间的斥力较大，微粒不会聚结。反之，微粒易于聚结而发生聚沉现象。

天然黏土一般都吸附大量 $Ca^{2+}$、$Mg^{2+}$、$H^+$ 等阳离子，也就是自然界黏土以 Ca 黏土、Mg 黏土或 H 黏土形式存在，这类黏土的 $\zeta$-电位较低。因此用 $Na^+$ 交换 $Ca^{2+}$、$Mg^{2+}$ 等使之转变为 $\zeta$-电位高及扩散层厚的 Na 黏土。这样 Na 黏土具备了溶胶稳定的条件。

(3) 阴离子的作用。不同阴离子的 Na 盐电解质对黏土胶溶效果是不相同的。阴离子的作用概括起来有两方面。

① 阴离子与黏土上吸附的 $Ca^{2+}$、$Mg^{2+}$ 形成不可溶物或形成稳定的配合物，因此 $Na^+$ 对 $Ca^{2+}$、$Mg^{2+}$ 等的交换反应更趋完全。

从阳离子交换序可以知道在相同浓度下 $Na^+$ 无法交换出 $Ca^{2+}$、$Mg^{2+}$，用过量的钠盐虽交换反应能够进行，但同时会引起泥浆絮凝。钠盐中阴离子与 $Ca^{2+}$ 形成的盐溶解度愈小形成的配合物愈稳定，就愈能促进 $Na^+$ 对 $Ca^{2+}$、$Mg^{2+}$ 交换反应的进行。例如，NaOH、$Na_2SiO_3$ 与 Ca 黏土交换反应如下：

$$\text{Ca 黏土} + 2NaOH = 2\text{Na 黏土} + Ca(OH)_2$$

$$\text{Ca 黏土} + Na_2SiO_3 = 2\text{Na 黏土} + CaSiO_3 \downarrow$$

由于 $CaSiO_3$ 的溶解度比 $Ca(OH)_2$ 低得多，因此，后一个反应比前一个反应更容易进行。

② 聚合阴离子在胶溶过程中的特殊作用。选用 10 种钠盐电解质(其中阴离子都能与 $Ca^{2+}$、$Mg^{2+}$ 形成不同程度的沉淀或配合物)，将其适量加入苏州高岭土，并测得其对应的 $\zeta$-电位值，见表 6-12。由表中可见，仅 4 种含有聚合阴离子的钠盐能使苏州土的 $\zeta$-电位值升至 $-60$mV 以上。这些聚合阴离子由于几何位置上与黏土边表面相适应，因此被牢固地吸附在边面上或吸附在 OH 面上。当黏土边面带正电时，它能有效地中和边正电荷；当黏土边面不带电，它能够物理吸附在边面上建立新的负电荷位置。这些吸附和交换的结果导致原来黏土颗粒间边-面、边-边结合转变为面-面排列，原来颗粒间面-面排列进一步增加颗粒间的斥力，因此泥浆得到充分的胶溶。



**表 6-12 苏州高岭土加入 10 种电解质后的 ζ-电位值**

| 编号 | 电解质 | ζ-电位/mV | 编号 | 电解质 | ζ-电位/mV |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 原土 | −39.41 | 6 | NaCl | −50.40 |
| 1 | NaOH | −55.00 | 7 | NaF | −45.50 |
| 2 | $NaSiO_3$ | −60.60 | 8 | 丹宁酸钠盐 | −87.60 |
| 3 | $NaCO_3$ | −50.40 | 9 | 蛋白质钠盐 | −73.90 |
| 4 | $(NaPO_3)_6$ | −79.70 | 10 | $CH_3COONa$ | −43.00 |
| 5 | $Na_2C_2O_4$ | −48.30 | | | |

目前根据这些原理在硅酸盐工业中除采用硅酸钠、丹宁酸钠盐等作为胶溶剂外，还广泛采用多种有机或无机—有机复合胶溶剂等以取得泥浆胶溶的良好效果。如采用木质素磺酸

钠、聚丙烯酸酯、芳香醛磷酸盐等。

胶溶剂种类的选择和数量的控制对泥浆胶溶有重要的作用。黏土是天然原料，胶溶过程与黏土本性(矿物组成、颗粒形状尺寸、结晶完整程度)有关，还与环境因素和操作条件(温度、湿度、模型、陈腐时间)等有关，因此泥浆胶溶是受多种因素影响的复杂过程。所以胶溶剂(稀释剂)种类和数量的确定往往不能单凭理论推测，而应根据具体原料和操作条件通过试验来决定。

2) 泥浆的触变性

触变性就是泥浆静止不动时似凝固体，一经扰动或摇动，凝固的泥浆又重新获得流动性。如再静止又重新凝固，这样可以重复无数次。泥浆从流动状态过渡到触变状态是逐渐的、非突变的，并伴随着黏度的增高。在胶体化学中，固态胶质称为凝胶体，胶质悬浮液称为溶胶体。触变就是一种凝胶体与溶胶体之间的可逆转化过程。

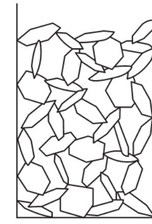


**图 6.32　黏土颗粒触变结构示意**

泥浆具有触变性与泥浆胶体的结构有关。图 6.32 是触变结构示意，这种结构称为“纸牌结构”或“卡片结构”，触变状态是介于分散和凝聚之间的中间状态。在不完全胶溶的黏土片状颗粒的活性边面上尚残留少量正电荷未被完全中和或边-面负电荷还不足以排斥板面负电荷，以致形成局部边-面或边-边结合，组成三维网状架构，直至充满整个容器，并将大量自由水包裹在网状空隙中，形成疏松而不活动的空间架构。由于结构仅存在部分边-面吸引，又有另一部分仍保持边-面相斥的情况，因此这种结构是很不稳定的。只要稍加剪切应力就能破坏这种结构，而使包裹的大量自由水释放，泥浆流动性又恢复。但由于存在部分边-面吸引，一旦静止三维网状架构又重新建立。



泥浆触变性可用多种方法来评价。最简单的是用流出黏度计。先测得搅拌中的泥浆流出时间，然后静置 30 分钟，再测定其流出时间。两次结果之差越大，表征其触变性也越大。

黏土泥浆触变性影响因素有以下几点。

(1) 黏土泥浆含水量。泥浆越稀，黏土胶粒间距离越远，边-面静电引力小，胶粒定向性弱，不易形成触变结构。

(2) 黏土矿物组成。黏土触变效应与矿物结构遇水膨胀有关。水化膨胀有两种方式，一种是溶剂分子渗入颗粒间；另一种是溶剂分子渗入单位晶格之间。高岭石和伊利石仅有第一种水化，蒙脱石与拜来石两种水化方式都存在，因此蒙脱石比高岭石易具有触变性。

(3) 黏土胶粒大小与形状。黏土颗粒越细，活性边表面越易形成触变结构。呈平板状、条状的颗粒形状越不对称，形成“卡片结构”所需要的胶粒数目越小，也即形成触变结构浓度愈小。

(4) 电解质种类与数量。触变效应与黏土颗粒表面带电情况和水膜的厚度密切相关。黏土吸附阳离子价数越小，或价数相同而离子半径越小者，触变效应越小。如前所述，加入适量电解质可以使泥浆稳定，加入过量电解质又能使泥浆聚沉，而在泥浆稳定到聚沉之间有一个过渡区域，在此区域内触变性由小增大。图 6.33 是 $Na_2SO_3$ 对泥浆流动特性的影响，曲线(a)接近于宾汉型物体，并没有明显的触变性；曲线(b)是加入 $Na_2SO_3$ 使泥浆处于部分解胶状态，流动曲线变成宽的闭合曲线，呈现出明显的触变特征。曲线(c)是泥浆达到最大解胶状，流动曲线几乎称为一直线与牛顿性流体相似且没有表现出结构黏度。曲线(d)是过量

$Na_2SO_3$ 过渡解胶，故泥浆黏度增大。

（5）温度的影响。温度升高，质点热运动剧烈，颗粒间联系减弱，触变不易建立。

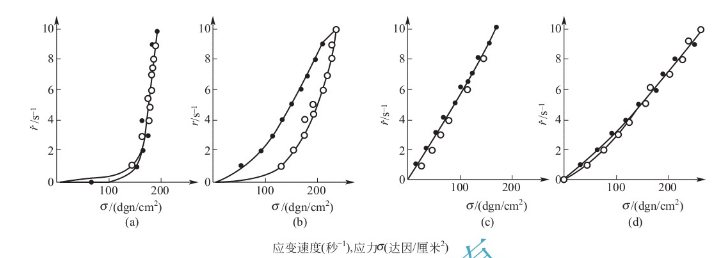



**图 6.33　$Na_2SO_3$ 对泥浆流动特性的影响**

3）黏土的膨胀性

膨胀性即与触变性相反的现象。当搅拌时，泥浆变稠而凝固，而静止后又恢复流动性也就是泥浆黏度随剪变速率增加而增大。

产生膨胀性的原因是由于在除重力外，在没有其他外力干扰的条件下，片状黏土粒子趋于定向平行排列，相邻颗粒间隙由粒子间斥力决定，如图 6.34(a)所示。当流速慢而无干扰时，反映出符合牛顿型流体特性。但当受到扰动后，颗粒平行取向被破坏，部分形成架状结构，故泥浆强度增大甚至出现凝固状态，如图 6.34(b)所示。

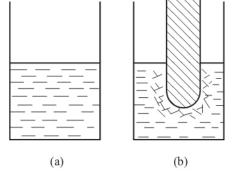



**图 6.34　黏土颗粒的排列取向与泥浆膨胀性关系**

4）黏土的可塑性

可塑性是指物体在外力作用下，可塑造成各种形状，并保持这形状而不失去物料颗粒之间联系的性能。就是说，既能可塑变形又能保持变形后的形状；在大于流动极限应力作用下流变，但泥料又不应产生裂纹。

要使泥料能塑成一定形状而不开裂，则必须提高颗粒间作用力，同时在产生变形后能够形成新的接触点。泥料产生塑性的机理有多种解释。

（1）可塑性是由于黏土-水界面键力作用的结果。黏土和水结合时，第一层水分子是牢固结合的，通过氢键与黏土粒子表面结合，并彼此联结成六角网层；随着水量增加，开始形成不规则排列的松结合水层，氢键结合力减弱，泥料开始产生流动性；当水量继续增加，出现自由水，泥料向流动状态过渡。因此对应于可塑状态，泥料应有一个最适宜的含水量，它处于松结合水和自由水之间的过渡状态。测定黏土-水系统的水蒸气压可以发现，不同的黏土其蒸气压曲线也不同。含水量一定时，较低的蒸气压反映了水处于较强的结合状态，可塑性较好。

（2）“张紧薄膜”理论。这是基于有水存在时，颗粒间隙的毛细管作用对黏土粒子结合的影响。在塑性泥料的粒子间存在两种力，一是粒子间的吸引力，另一种是带电胶体微粒间的斥力。由于在塑性泥料中颗粒间形成半径很小的毛细管(缝隙)，当水膜仅仅填满粒子间这

些细小毛细管时，毛细管力大于粒子间的斥力，颗粒间形成一层张紧的水膜，泥料达到最大塑性。当水量多时，水膜的张力松弛下来，粒子间吸引力减弱。水量少时，不足以形成水膜，塑性也变坏。

(3) 可塑性是基于带电黏土胶团与介质中离子之间的静电引力和胶团间的静电斥力作用的结果。因黏土胶团的吸附层和扩散层厚度是随交换性阳离子的种类而变化的。对于 H 黏土，如图 6.35(a)所示，$H^+$ 集中在吸附层水膜以内，因此当两个颗粒逐渐接近到吸附层以内，斥力开始明显表现出来，但随距离拉大，斥力迅速降低。$r_1$、$r_2$ 处分别表示开始出现斥力和引力与斥力相等的距离。当 $r_1 > r_2$ 时，引力占优势，可以吸引其他黏土粒子包围自己而呈可塑性。对于图 6.35(b)所示的 Na 黏土，因有一部分 $Na^+$ 处于扩散层中，故吸引力和斥力抵消的零电位点处于远离吸附水膜的地方，故在粒子界面处，斥力大于引力，可塑性较差。因此可以通过阳离子交换来调节黏土可塑性。

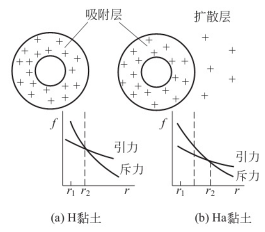



**图 6.35 黏土胶团引力和斥力示意**

由于可塑性概念比较广，似难用一种简单机理来说明，在不同情况也可能是几种原因同时起作用的。泥料的可塑性总是发生在黏土和水界面上的一种行为。因此黏土种类、含量、颗粒大小、分布和形状、含水量以及电解质种类和浓度等都会影响可塑性。

含水量的影响：可塑性只发生在某一最适宜含水量范围，水分过多或过少都会使泥料的流动特性发生变化。处于塑性状态的泥料不会因自重作用而变形，只有在外力作用下才能流动。不同种类的黏土泥料的含水量和屈服值之间的关系如图 6.36 所示。图中曲线可用实验公式表达：

$$f=\frac{K}{(W-a)^m}-b \tag{6-58}$$

式中，$W$ 为含水量；$b$ 为平行于横坐标的渐进线的距离；$f$ 为泥料的屈服值。由图可见，泥料屈服值随含水量增加而降低，而且当 $f=\infty$ 时，$W=a$，即在此含水量时泥料呈刚性。当 $f=0$ 时，$W=\left(\frac{K}{b}\right)^{\frac{1}{m}}+a$。以曲线 2 为例，当 $f=0$ 时，$W=46.24\%$，说明在这一含水量时，泥料从可塑状态过渡到粘性流动状态。

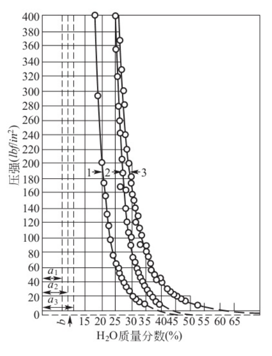



**图 6.36 三种不同黏土泥料的含水量和屈服值的关系 1psi=6.8946×10³ Pa**

电解质的影响：加入电解质会改变黏土粒子吸附层中的吸附阳离子，因而颗粒表面形成的水层厚度也随之变化，并改变其可塑性。例如，当黏土含有位于阳离子置换顺序左边的阳离子($H^+$、$Al^{3+}$ 等)时，因为这些离子水化能力较小，颗粒表面形成的水膜较薄。彼此吸引力较大，故该泥料成型时所需的力也较大，反之亦然。含有不同阳离子的黏土泥料，在含水量相同时，其成型所需的力则按阳离子置换顺序依次递减，可塑性也减小。增加水量可以降低成型的力，

也就是说，达到同一程度的可塑性所需的加水量也依阳离子置换顺序递增。此外，提高阳离子交换容量也会改善可塑性。

颗粒大小和形状的影响：因为可塑性与颗粒间接触点的数目和类型有关。颗粒尺寸越小，比表面积越大，接触点也多，变形后形成新的接触点的机会也多，可塑性就好。此外，颗粒越小，离子交换量提高也会改善可塑性。颗粒形状直接影响粒子间相互接触的状况，对可塑性也是一样。如片状颗粒因具有定向沉积的特性，可以在较大范围内滑动而不致相互失去联结，因而和粒状颗粒相比常有较高可塑性。

黏土的矿物组成的影响：黏土的矿物组成不同，比表面积相差很大。高岭石的比表面积为7～30$m^2/g$，而蒙脱石的比表面积为810$m^2/g$。比表面积的不同反映毛细管力的不同。蒙脱石的比表面积大则毛细管力也大，吸力强。因此，蒙脱石比高岭石的塑性高。

泥料处理工艺的影响：泥料经过真空练泥可以排除气体，使泥料更为致密，可以提高塑性。泥料经过一定时间的陈腐，使水分尽量均匀也可以有效的提高塑性。

腐殖质含量、添加塑化剂的影响：腐殖质含量和性质对可塑性的影响也较大，一般来说适宜的腐殖质含量会提高可塑性。添加塑化剂是人工提高可塑性的一种手段，常常应用于瘠性物料的塑化。

### 6.4.2 非黏土泥浆体

精细陶瓷的注射法成型用的浆体、热压铸法的蜡浆以及无机材料生产中的瘠性材料，如氧化物、氮化物粉末、水泥、混凝土浆等都是非黏土的泥浆体应用的实例。黏土在水介质中荷电和水化，具有可塑性，可以使无机材料塑造成各种所需要的形状。然而瘠性料如氧化物或其他化学试剂来制备精细陶瓷材料则不具备这样的特性，研究解决瘠性料的悬浮和塑化是制品成型的关键之一。



1. 非黏土的泥浆体悬浮

由于瘠性料种类繁多，性质各异，因此要区别对待。一般沿用两种方法使瘠性料泥浆悬浮。一种是控制料浆的pH；另一种是通过有机表面活性物质的吸附，使粉料悬浮。

1）料浆pH的控制

制备精细陶瓷的料浆所用的粉料一般都属两性氧化物，如氧化铝、氧化铬、氧化铁等。它们在酸性或碱性介质中均能胶溶，而在中性时反而絮凝。两性氧化物在酸性或碱性介质中发生以下的离解过程：

$$MOH \rightarrow M^{+} + OH^{-} \quad \text{酸性介质中}$$

$$MOH \rightarrow MO^{-} + H^{+} \quad \text{碱性介质中}$$

离解程度决定于介质的pH。介质pH变化的同时引起胶粒ζ-电位的增减甚至变号，而ζ-电位的变化又引起胶粒表面吸力与斥力平衡的改变，以致使这些氧化物泥浆胶溶或絮凝。

在电子陶瓷生产中常用的$Al_2O_3$、BeO和$ZrO_2$等瓷料都属瘠性物料，它们不像黏土具有塑性，必须采取工艺措施使之能制成稳定的悬浮料浆。例如，在$Al_2O_3$料浆制备中，由于经细球磨后的$Al_2O_3$微粒的表面能很大，它可与水产生水解反应，即：

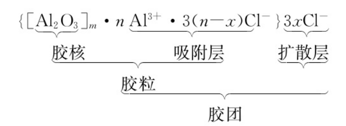
$$Al_2O_3 + 3H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3$$

在$Al_2O_3-H_2O$系统中，当加入少量盐酸时，即可有如下反应：

$$Al(OH)_3 + 3HCl \rightarrow AlCl_3 + 3H_2O$$

$$AlCl_3 \rightarrow Al^{3+} + 3Cl^{-}$$

由于微细的 $Al_2O_3$ 粒子具有强烈的吸附作用，它将选择性吸附与其本身组成相同的 $Al^{3+}$，从而使 $Al_2O_3$ 粒子带正电荷。在静电力作用下，带正电的 $Al_2O_3$ 粒子将吸附溶液中分别形成吸附层和扩散层的双电层结构，从而形成 $Al_2O_3$ 的胶团：




这样就可能通过调节 pH 以及加入电解质或保护性胶体等工艺措施来改善和调整 $Al_2O_3$ 料浆的黏度、ζ-电位和悬浮稳定性。显然，对于 $Al_2O_3$ 料浆，适量的盐酸既可以作为稳定电解质也可用作调节料浆 pH 以影响其黏度，但应注意控制适宜的加入量。从图 6.37可见，当 pH 从 1→15 时，料浆 ζ-电位出现两次最大值。pH＝3 时，ζ-电位＝＋183mV；pH＝12时，ζ-电位＝－70.4mV。对应于 ζ-电位最大值时，料浆黏度最低，而且在酸性介质中料浆黏度更低。例如，一个密度为 2.8g/cm³ 的 $Al_2O_3$ 浇注泥浆，当介质 pH 从 4.5 增至 6.5 时，料浆黏度从 6.5dPa・s 增至 300dPa・s。

由于 $AlCl_3$ 是水溶性的，在水中生成 $AlCl_2^+$、$AlCl^{2+}$ 和 $OH^-$，$Al_2O_3$ 胶粒优先吸附含铝的 $AlCl_2^+$ 和 $AlCl^{2+}$，使 $Al_2O_3$ 成为一个带正电的胶粒，然后吸附 $OH^-$ 而形成一个庞大的胶团，如图 6.38(a)所示。当 pH 较低时，即 HCl 浓度增加，液体中 $Cl^-$ 增多而逐渐进入吸附层取代 $OH^-$，由于 $Cl^-$ 的水化能力比 $OH^-$ 强，$Cl^-$ 水化膜厚，因此 $Cl^-$ 进入吸附层的个数减少而留在扩散展的数量增加，致使胶粒正电荷升高和扩散层增厚，结果导致胶粒 ζ-电位升高，料浆黏度降低。如果介质 pH 再降低，由于大量 $Cl^-$ 压入吸附层，致使胶粒正电荷降低和扩散层变薄，ζ-电位随之下降，料浆黏度升高。



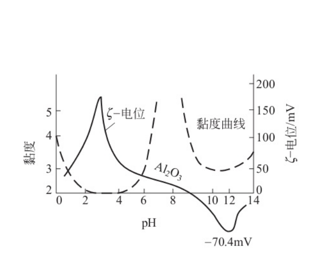



图 6.37　氧化物料浆 pH 与黏度和 ζ-电位关系

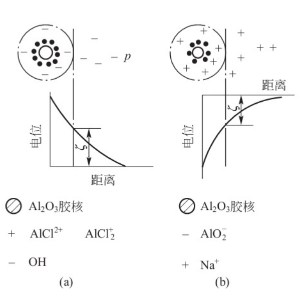



图6.38　氧化铝在酸性或碱性介质中的双电层结构

在碱性介质中，例如加入 NaOH，$Al_2O_3$ 呈酸性，其反应如下：

$$Al_2O_3 + 2NaOH \rightarrow 2NaAlO_2 + H_2O$$

$$NaAlO_2 \rightarrow Na^+ + AlO_2^-$$

这时 $Al_2O_3$ 胶粒优先吸附 $AlO_2^-$ 使胶粒带负电，如图 6.38(b)所示，然后吸附 $Na^+$ 形成一个胶团，这个胶团同样随介质 pH 变化而有参电位的升高或降低，导致料浆黏度的降低和增高。

在 $Al_2O_3$ 瓷生产中，应用此原理来调节 $Al_2O_3$ 料浆的 pH，使之悬浮或聚沉。其他氧化物注浆时最适宜的 pH 见表 6－13。

**表 6－13 各种料浆注浆时 pH 范围**

| 原料 | pH | 原料 | pH | 原料 | pH |
|---|---|---|---|---|---|
| 氧化铝 | 3～4 | 氧化铍 | 4 | 氧化钍 | 3.5 以下 |
| 氧化铬 | 2～3 | 氧化铀 | 3.5 | 氧化锆 | 2.3 |

2）有机表面活性剂的添加

为了提高 $Al_2O_3$ 料浆稳定性，可加入少量甲基纤维素或阿拉伯胶等，$Al_2O_3$ 粒子与这些有机物质卷曲的线型分子相互吸附，从而在 $Al_2O_3$ 粒子周围形成一层保护膜，以阻止 $Al_2O_3$ 粒子相互吸引和聚凝。但应指出，当加入量不足时有可能起不到这种稳定作用，甚至适得其反。例如，在 $Al_2O_3$ 瓷生产上，在酸洗时常加入 0.21%～0.23%的阿拉伯胶以促使酸洗液中 $Al_2O_3$ 粒子快速沉降，而在浇注成型时又常加入 1.0%～1.5%的阿拉伯胶以提高 $Al_2O_3$ 料浆的流动性和稳定性。

阿拉伯树胶对 $Al_2O_3$ 料浆黏度的影响，如图 6.39 所示。这是因为阿拉伯树胶是高分子化合物，呈卷曲链状，长度在 400～800μm，而一般胶体粒子是 0.1～1μm，相对高分子长链而言是极短小的。当阿拉伯树胶用量少时，分散在水中的 $Al_2O_3$ 胶粒黏附在高分子树胶的某些链节上。如图 6.40(a)所示，由于树胶量少，在一个树胶长链上粘着较多的胶粒 $Al_2O_3$，引起重力沉降而聚沉。如果增加树胶加入量，由于高分子树脂数量增多，其线型分子层在水溶液中形成网络结构，使 $Al_2O_3$ 胶粒表面形成一层有机亲水保护膜，$Al_2O_3$ 胶粒要碰撞聚沉就很困难，从而提高料浆的稳定性，如图 6.40(b)所示。



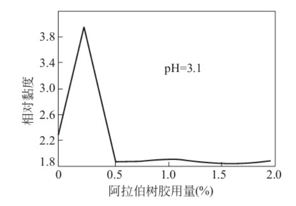



图6.39 阿拉伯树胶对 $Al_2O_3$ 泥浆黏度的影响

(a) (b)

图 6.40 阿拉伯树胶对 $Al_2O_3$ 胶体的聚沉

2. 瘠性料的塑化

瘠性料塑化一般使用两种加入物，加入天然黏土类矿物或加入有机高分子化合物作为塑化剂。

1）天然黏土的添加

黏土是廉价的天然塑化剂，但含有较多杂质，在制品性能要求不太高时广泛采用它为塑

化剂。黏土中一般用塑性高的膨润土。膨润土颗粒细，水化能力大，遇水后又能分散成很多粒径约零点几微米的胶体颗粒。这样细小胶体颗粒水化后使胶粒周围带有一层粘稠的水化膜，水化膜外围是松结合水。瘠性料与膨润土构成不连续相，均匀分散在连续介质的水中，同时也均匀分散在粘稠的膨润上胶粒之间。在外力作用下，粒子之间沿连续水膜滑移，当外力去除后，细小膨润土颗粒间的作用力仍能使它维持原状。这时泥团也就呈现可塑性。

2）有机塑化剂的添加

在陶瓷工业中经常用有机塑化剂来对粉料进行塑化，以适应成型工艺的需要。瘠性料塑化常用的有机塑化剂有聚乙烯醇（PVA）、羧甲基纤维素（CMC）、聚乙酸乙烯酪（PVAC）等。塑化机理主要是表面物理化学吸附，使瘠性料表面改性。

干压法成型、热压铸法成型、挤压法成型、流延法成型、注浆和车坯成型常用的一些塑化剂如下。

石蜡是一种固体塑化剂，白色晶体，熔点57℃，具有冷流动性（即室温时在压力下可以流动），高温时呈热塑性可以流动，能够润湿颗粒表面，形成薄的吸附层起到黏结作用。一般干压成型用量为7%～12%，常用8%。热压铸法成型用量12%～15%。例如，氧化铝瓷在成型时，$Al_2O_3$ 粉用石蜡作定型剂。$Al_2O_3$ 粉表面是亲水的，而石蜡是亲油的。为了降低坯体收缩应尽量减少石蜡用量。生产中加入油酸来使 $Al_2O_3$ 粉亲水性变为亲油性。油酸分子为 $CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$，其亲水基向着 $Al_2O_3$ 表面，而憎水基团向着石蜡。$Al_2O_3$ 表面改为亲油性可以减少用蜡量并提高浆料的流动性，使成型性能改善。

聚乙烯醇（PVA），聚合度 $n$ 以1400～1700为好，可以溶于水、乙醇、乙二醇和甘油中。用它塑化瘠性料时工艺简单，坯体气孔小，加入量为1%～8%。如PZT等功能陶瓷的干压成型常用聚乙烯醇（PVA，$n=1500$）2%的水溶液。

羧甲基纤维素（CMC）呈白色，由碱纤维和一氯乙酸在碱溶液中反应得到的，与水形成熟性液体。缺点是含有 $Na_2O$ 和 NaCl 组成的灰分，常常会使介电材料的介质损耗和介电常数的温度系数受到影响。羧甲基纤维素（CMC）常用于挤压成型的瘠性料。

聚乙酸乙烯酯（PVAC），无色黏稠体或白色固体，聚合度 $n$ 以400～600为好。溶于醇和苯类溶剂，不溶于水。常用于轧膜成型。

聚乙烯醇缩丁醛（PVB），是树脂类塑化剂。缩醛度73%～77%，经基数1%～3%。适合于流延法成型制膜，其膜片的柔顺性和弹性都很好。

## 6.5 固-固界面

多相、多晶固体材料内的固-固界面或是相界或是晶界。相界是指不同固相间的界面，例如晶相与玻璃相的界面、主晶相与晶界上第二相的界面等；晶界是专指同种固相材料的两个晶粒之间的边界，这是一种最为简单的固-固界面。多晶材料的晶界与多晶材料的结构、性能及工艺过程密切相关。许多具有特殊功能的固体材料是借助于晶界效应而制成的，充分利用这些晶界效应就可能使多晶材料具备单晶和玻璃所不具备的性能。关于多晶材料晶界特征、结构、静电势、热力学、扩散及偏析的实验、理论与应用的研究日益引起材料科学和工程界的高度重视。特别是随着Auger能谱仪（AES）、扫描Auger能谱仪（SAM）、化学分析电子能谱仪（ESCA/XPS）、扫描透射电镜（STEM）以及多重探针等的出现，把材料晶界的研

究推向了一个新的阶段。本节将着重讨论多晶材料晶界的结构特点、晶界热力学、晶界电势以及晶界研究的应用。

### 6.5.1 晶界结构

1. 晶界概念

晶界是指相邻两个不同取向晶粒之间的交界面。无机非金属材料是由微细粉料烧结而成的。在烧结时，众多的微细颗粒形成大量的结晶中心，当它们发育成晶粒并逐渐长大到相遇时就形成晶界。因而，无机非金属材料是由形状不规则和取向不同的晶粒构成的多晶体，多晶体的性质不仅由晶粒内部结构和它们的缺陷结构所决定，而且还与晶界结构、数量等因素有关。图 6.41 表示多晶体中晶粒尺寸与晶界所占晶体中体积百分数的关系。由图可见，当多晶体中晶粒平均尺寸为 1μm 时，晶界占晶体总体积的 1/2。显然在细晶材料中，晶界对材料的机、电、热、光等性质都有不可忽视的作用。

由于晶界上两个晶粒的质点排列取向有一定的差异，两者都力图使晶界上的质点排列符合于自己的取向。当达到平衡时，晶界的原子就形成某种过渡的排列，其方式如图 6.42 所示。显然，晶界上由于原子排列不规则而造成结构比较疏松，因而也使晶界具有一些不同于晶粒的特性。晶界上原子排列较晶粒内疏松，因而晶界受腐蚀(热侵蚀、化学腐蚀)后很易显露出来。在多晶体中，晶界是原子(离子)快速扩散的通道，容易引起杂质原子(离子)偏聚，同时也使晶界处熔点低于晶粒。晶界上原子排列混乱，存在着许多空位、位错和键的变形等缺陷，使之处于应力畸变状态，故能量较高，使得晶界成为固态相变时优先成核的区域。利用晶界的一系列特性，可通过控制晶界组成、结构和相态等来制造新型无机材料。



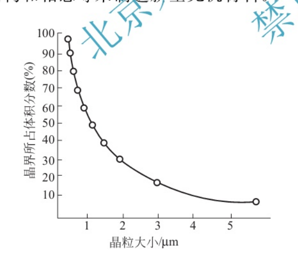



图 6.41 晶粒尺寸与晶界所占体积百分数

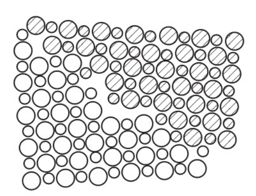


图 6.42 晶界示意

2. 晶界类型

1) 根据晶界两个晶粒之间夹角的大小划分

(1) 小角度晶界。相邻两个晶粒的原子排列错合的角度很小，2°～3°。两个晶粒间晶界由完全配合部分与失配部分组成。

(2) 大角度晶界。相邻两个晶粒的原子排列错合的角度很大。在多晶体中占多数，这时晶界上质点的排列已接近无序状态。

2）根据晶界两边原子排列连贯性划分

（1）连贯晶界。两个晶粒的原子在界面上连续地相接，具有一定的连贯性。前提条件是，两个晶体的结构相似，排列方向也接近。

例如，氢氧化镁加热分解成氧化镁 $Mg(OH)_2 \rightarrow MgO + H_2O$，就形成这样的晶界。这种氧化物的氧离子密堆平面通过类似堆积的氢氧化物的平面脱氢而直接得到。当 $Mg(OH)_2$ 结构有部分转变为 MgO 结构时，则会出现阴离子面的连续相接。

两种结构的晶面间距彼此不同，分别为 $C_1$ 和 $C_2$，$(C_2-C_1)/C_1=\delta$ 被定义为晶面间距的失配度。

MgO 结构和 $Mg(OH)_2$ 结构的晶面间距不同，为了保持晶面的连续性，必须有其中的一个相或两个相发生弹性应变，或引入位错。失配度 $\delta$ 是弹性应变的一个量度，由于弹性应变的存在，使系统的能量增大，系统能量与 $C\delta^2$ 成正比，$C$ 为常数，系统能量与失配度 $\delta$ 的关系如图 6.43 所示。

（2）半连贯晶界。晶界有位错存在，两个晶粒的原子在界面上部分相接，部分无法相接，因此称为半连贯晶界。

半连贯晶界如图 6.44 所示。在这种结构中，晶面间距 $C_1$ 比较小的一个相发生应变。弹性应变由于引入半个原子晶面进入半连贯晶界而使弹性应变下降，这样就生成所谓界面位错。位错的引入，使在位错线附近发生局部的晶格畸变，显然晶体的能量也增加。其能量 $E$ 可用式(6－59)表示：





**图 6.43　应变能与 δ 的关系**　　**图 6.44　半连贯晶界模型**

$$E=\frac{G\vec{b}\delta}{4\pi(1-\mu)}[A_0-\ln r_0] \qquad (6-59)$$

式中，$\delta$ 为失配度；$\vec{b}$ 为相氏矢量；$G$ 为剪切模量；$\mu$ 为泊松比；$A_0$、$r_0$ 为与位错线有关的量。

根据式(6－59)计算的晶界能与 $\delta$ 的关系如图 6.43 中的虚线所示。由图可见，当形成连贯晶界所产生的 $\delta$ 增加到一定程度(图中 $a$ 与 $b$ 的交点)，如再继续以连贯晶界相连，所产生的弹性应变能将大于引入界面位错所引起的能量增加，这时以半连贯晶界相连比连贯晶界相连在能量上更趋于稳定。

但是，上述界面位借的数目不能无限制地增加。在图 6.44 中，晶体上部，每单位长度需要的附加半晶面数 $\rho=(1/C_1)-(1/C_2)$，位错间的距离 $d=\rho-1$，故 $d=(C_1C_2)/(C_1-C_2)$，因此

$$d=C_2/\delta \qquad (6-60)$$

如果 $\delta=0.04$，则每隔 $d=25C_2$ 就必须插入一个附加半晶面，才能消除应变。当 $\delta=0.1$ 时，每 10 个晶面就要插一个附加半晶面。在这样或有更大失配度的情况下，界面位错数大大超过了在典型陶瓷晶体中观察到的位错密度。

(3) 非连贯晶界。结构上相差很大的固相间的界面不能成为连贯晶界，因而与相邻晶体间必有畸变的原子排列。这样的晶界称为非连贯晶界。

通过烧结得到的多晶体，绝大多数为非连贯晶界。在烧结过程中，有相同成分和相同结构的晶粒彼此取向不同。在这种情况下，所呈现的晶粒间界如图6.45所示。由于这种晶界的“非晶态”特性，很难估算它们的能量，如果假设相邻晶粒的原子(离子)彼此无作用，那么每单位面积晶界的晶界能将等于两晶粒的表面能之和。但是实际上两个相邻晶粒的表面层上的原子间的相互作用是很强的，并且可以认为在每个表面上的原子(离子)周围形成了一个完全的配位球，其差别在于此处的配位多面体是变了形的，且在某种程度上，这种配位多面体周围情况与内部结构是不相同的。晶界上的原子与晶体内部相同类型的原子相比有较高的能量，而单位面积上的晶界能比两个相临晶粒表面能之和低。

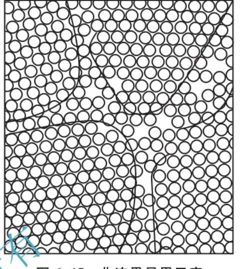


**图6.45 非连贯晶界示意**

### 6.5.2 晶界构形-相分布

在陶瓷系统中，晶界的形状也是由表面张力的相互作用决定的，这里有固-固-气，固-固-液和固-固-固三种系统。晶界在多晶体中的形状、构造和分布称为晶界织构。它的含义与陶瓷的显微结构稍有不同，显微结构是指①包括气孔在内的存在相的数目和性质；②每一个存在相的相对数量；③每一个相的特性，例如，尺寸、形状和取向等。现在讨论的问题，只是陶瓷显微结构中的晶界构形。为了简便起见，考察一个二维多晶体的断面，并假定晶界能是各向同性的。



1. 固-固-气界面

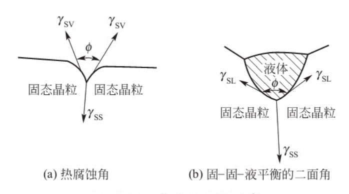



**图6.46 非连贯晶界示意**

如果两个颗粒间的界面在高温下经过充分的时间使原子迁移或气相传质而达到平衡，形成了固-固-气界面(图6.46(a))，根据界面张力平衡关系，经过抛光的陶瓷表面在高温下进行热处理，在界面能的作用下，就符合式(6-61)的平衡关系。式中$\phi$角称为槽角。此时界面张力平衡可写成：

$$\gamma_{SS}=2\gamma_{SV}\cos\frac{\phi}{2} \qquad (6-61)$$

因为热腐蚀的结果，使晶界显露出来形成一条沟槽，这是陶瓷显微结构观察中常用的方法之一。另一种晶界显露的技术是化学腐蚀，它是用HCl，$H_2SO_4$，HF，NaOH等化学腐蚀剂，对抛光的陶瓷断面进行化学腐蚀，使晶界显露的方法。

2. 固-固-液界面

固-固-液系统在陶瓷系统中是相当普遍的，如传统长石质瓷、镁质瓷、滑石瓷$K_2O-Al_2O_3-SiO_2$系统的陶瓷、包括日用瓷和低压电瓷、金属陶瓷以及某些有液相参加的氮化硅的烧结体，这时晶界构形可以用图6.46(b)来表示，此时界面张力平衡可以写成：

$$\gamma_{SS}=2\gamma_{SL}\cos\frac{\phi}{2} \tag{6-62}$$

二面角 $\phi$ 与界面能及晶界能 $\gamma_{SS}$ 的关系为：

$$\cos\frac{\phi}{2}=\frac{1}{2}\frac{\gamma_{SS}}{\gamma_{SL}} \tag{6-63}$$

当 $\gamma_{SS}/\gamma_{SL}>2$ 时，$\phi=0$，液相穿过晶界，此时晶粒完全被液相浸润，如图 6.47(a)所示。当 $\gamma_{SL}>\gamma_{SS}$时，$\phi>120°$，此时三晶粒围成孤岛状液滴，完全被液相浸润，如图 6.47(d)所示。随着 $\varphi$ 角度的增大，三晶粒围成孤岛状液滴越来越小，如图 6.47(e)所示。表 6-14 列出了 $\phi$ 角度与润湿关系，因此陶瓷中相的分布是随着界面能转移的。

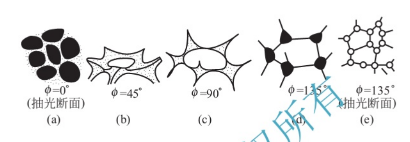



**图 6.47　固-固-液系统相分布示意**



**表 6-14　角度与润湿关系**

| $\gamma_{SS}/\gamma_{SL}$ | $\cos\phi/2$ | $\phi$ | 润湿性 | 相分布 |
|---|---|---|---|---|
| $<1$ | $<1/2$ | $120°$ | 不 | (d) 孤立液滴 |
| $1\sim\sqrt{3}$ | $1/2\sim\sqrt{3}/2$ | $120°\sim60°$ | 局部 | (c) 开始渗透晶界 |
| $>\sqrt{3}$ | $>\sqrt{3}/2$ | $<60°$ | 润湿 | (b) 在晶界渗开 |
| $>2$ | 1 | 0 | 全润湿 | (a) 浸湿整个材料 |

### 6.5.3　晶界应力

1. *应力概念*

两种不同热膨胀系数的晶相，在高温烧结时，两个相之间完全密合接触，处于一种无应力状态，但当它们冷却时，由于热膨胀系数不同，收缩不同，晶界中就会存在应力。晶界中的应力大则有可能在晶界上出现裂纹，甚至使多晶体破裂，小则保持在晶界内。

例如石英、氧化铝、石墨等，由于不同结晶方向上的热膨胀系数不同，也会产生类似的现象。石英岩是制玻璃的原料，为了易于粉碎，先将其高温燃烧，利用相变及热膨胀而产生晶界应力，使其晶粒之间裂开而便于粉碎。

2. *应力的产生*

设两种材料的膨胀系数为 $\alpha_1$ 和 $\alpha_2$；弹性模量为 $E_1$ 和 $E_2$；泊松比为 $\mu_1$ 和 $\mu_2$，按图 6.48 模型组合。图 6.48(a)表示在高温 $T_0$ 下的工种状态，此时两种材料密合长短相同。假设此时是一种无应力状态，冷却后，有两种情况。图 6.48(b)表示在低于 $T_0$ 的某 $T$ 温度下，两个相自由收缩到各自平衡状态。因为有一个无应力状态，晶界发生完全分离。图 6.48(c)表示同样低于 $T_0$ 的某 $T$ 温度下，两个相都发生收缩，但晶界应力不足以使晶界发生分离，晶界处于应力的平衡状态。当温度由 $T_0$ 变到 $T$，温差 $\Delta T=T-T_0$，第一种材料在此温度下膨

胀变形 $\varepsilon_1=\alpha_1\Delta T$，第二种材料膨胀变形 $\varepsilon_2=\alpha_2\Delta T$，而 $\varepsilon_1\neq\varepsilon_2$。因此，如果不发生分离，即处于图 6.48(c)所示状态，复合体必须取一个中间膨胀的数值。在复合体中一种材料的净压力等于另一种材料的净拉力，二者平衡。设 $\sigma_1$ 和 $\sigma_2$ 为两个相的线膨胀引起的应力，$\varphi_1$ 和 $\varphi_2$ 为体积分数(等于截面积分数)。如果 $E_1=E_2$，$\mu_1=\mu_2$，且 $\Delta\alpha=\Delta\alpha=\alpha_1-\alpha_2$，则两种材料的热应变差 $\varepsilon_1-\varepsilon_2=\Delta\alpha\Delta T$。第一相的应力 $\sigma_1=[E/(1-\mu)]\varphi_2\Delta\alpha\Delta T$，此应力是令合力(等于每相应力乘以每相的截面积之和)等于零而计算得到的。因为，在个别材料中正力和负力是平衡的。这种力可经过晶界传给一个单层的力，即 $\sigma_1 A_1=-\sigma_2 A_2$，式中 $A_1$、$A_2$ 分别为第一、二相的晶界面积。$\sigma_1 A_1$ 和 $\sigma_2 A_2$ 产生一个平均晶界剪应力 $\tau_{平均}=(\sigma_1 A_1)_{平均}$/局部的晶界面积。对于层状复合体的剪切应力：

$$\tau=K\Delta\alpha\Delta Td/L \tag{6-64}$$

式中，$L$ 为层状物的长度；$d$ 为薄片的厚度。从式(6-64)可以看到，晶界应力与热膨胀系数差、温度变化及厚度成正比。

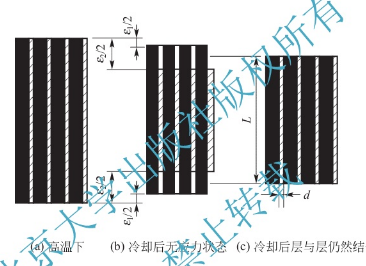
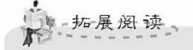





**图 6.48 层状复合体中晶界应力的形成**

如果晶体热膨胀是各向同性的，则 $\Delta\alpha=0$，晶界应力不会发生。如果产生晶界应力，则复合层愈厚，应力也愈大。所以在多晶材料中，晶粒愈粗大，材料强度与抗冲击性愈差，反之则强度与抗冲击性好，这与晶界应力的存在有关。

复合材料是目前很有发展前途的一种多相材料，其性能优于其中任一组元材料的单独性能，很重要的一条就是避免产生过大的晶界应力。




**陶瓷-金属封接技术中的表面问题**

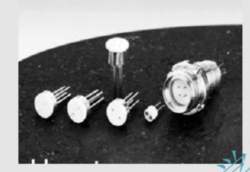
广义的陶瓷金属化和陶瓷与金属封接，在我国有着悠久的历史，如日用瓷上烧金水，是陶瓷金属化工艺，景泰蓝也属于一种陶瓷-金属封接工艺。现代信息技术的发展，电子元器件的连接技术占有十分重要的地位，其中真空电子器件中大量使用陶瓷-金属封接工艺，它可分为液相工艺、气相工艺和固相工艺。液相工艺是指在进行陶瓷金属化或陶瓷与金属直接封接时，在陶瓷与金属界面间有一定量的液相存在，如熔融氧化物或熔化的金属，使物质间发生分子间直接接触，通过物理或化学作用粘接在一起。它是真空电子工业中最典型和最广泛采用的封接工艺，是一种电子钎焊技术，其中涉及多个表面问题。

1. 液态钎料与固体母材表面的氧化和去氧化问题

一般情况下，无论液态钎料还是固体母材，其表面总是覆盖一层厚度不等的氧化膜。这层氧化膜的厚度通常远大于2倍的晶格间距(0.3～0.5nm)，因而会严重阻碍液态钎料与固体母材金属原子的接近，使液态钎料对固体母材表面产生不润湿。另外，母材表面还不可避免地存在着油脂、灰尘等污物。因此，在钎焊之前，应将这些污物和氧化物除去。

清除表面的油脂，可用乙醇、丙酮、汽油、四氯化碳、三氯化碳、二氯化碳、三氯乙烷等有机溶剂脱脂，或氢氧化钠、碳酸钠、磷酸钠、硅酸钠的混合溶液脱脂，或在碱液中进行电解脱脂，或超声波脱脂。

金属表面氧化膜的清除，目前采用的方法主要有机械去膜法、化学去膜法以及气相去膜法。其中化学去膜是采用某些化学试剂(称为钎剂)来溶解金属表面的氧化物膜。通常钎剂分为三大类：一类是无机钎剂，主要包括无机酸(如盐酸、磷酸、氟酸等)和无机盐(如氯化锌、氯化铵、氯化亚锡等)，无机钎剂溶解氧化物能力很强，但相应的腐蚀性较大，在电子钎焊中很少使用；第二类是有机钎剂，主要包括硬脂酸、乳酸、油酸、氨基酸、盐酸苯胺、十六烷基溴化吡啶以及它们的衍生物。有机系列钎剂溶解氧化物的能力较强，缺点是热稳定性差，易分解；第三类是树脂型钎剂，如松香、活化松香以及其他树脂等，优点是具有非腐蚀性、高绝缘性、长期的稳定性以及耐湿性，缺点是溶解或分解氧化物能力较弱。





2. 液态钎料对母材的润湿和填充焊缝

液态钎料对固体母材表面的润湿性可以采用目测观察来评估，润湿优良时，接触角 $\theta<30°$，且在焊点或焊缝表面上可观察到一层均匀、连接、光滑、无裂痕、无气孔而附着良好的钎料。

在电子产品钎焊连接过程中，液态钎料润湿并填充母材间隙是完成钎焊连接的最基本的前提条件。要获得优质的接头，首先是通过毛细作用使液态钎料填充到焊缝中去，才能完成母材之间的连接。

在钎焊过程中，改善液态钎料对固体母材的润湿性和填缝能力，可以从以下几方面入手：①选用优良的钎剂，尽可能提高 $\sigma_{s\text{-}g}$，降低 $\sigma_{l\text{-}g}$ 和 $\sigma_{s\text{-}l}$；②优选钎料的成分，改变钎料的组成，可以改善液态钎料对母材的润湿性；③适当提高焊接温度；④改善介质环境，在不同的保护气氛中，液态钎料的表面张力是不相同的，因而影响到液态钎料的母材的润湿性；⑤改善母材表面状态，提高母材表面粗糙度。

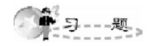
## 本 章 小 结

固体间的接触界面包括表面、界面和相界面。表面是指固体与真空介质接触的界面；界面是指相邻两个结晶空间的交界面。相界面是指相邻相之间的交界面，这两个

相互接触的相不要求都是晶相。相界面有三类，如固相与固相的相界面(S－S)、固相与气相之间的相界面(S－V)、固相与液相之间的相界面(S－L)等。

吸附、润湿与黏附是分别发生在固-气、固-液或固-固界面上非常重要的界面行为，影响固体的表面结构和性能，并与熔体对耐火材料的侵蚀、液相对固体的润湿及铺展等无机材料的制备过程、无机材料的显微结构形成过程、复合材料内不同相间的结合工艺等物理化学过程密切相关，涉及无机材料制备中性能变化的方方面面。

黏土是陶瓷生产的重要原料。经加工细磨的黏土的力度一般在0.1～40μm，黏土-水系统呈现出明显的胶体性质。为满足陶瓷成型的需要，对注浆成型的泥浆，要求必须具有良好的稳定性和流动性，一定的滤水性和触变性；对可塑成形的泥团，要求有优越的可塑性。泥浆和泥团的这些性质都与黏土-水系统的胶体性质有关，学习胶体理论，掌握泥浆、泥料的胶体性质是控制陶瓷生产过程和改进工艺方法所必须具备的基础知识。






6.1 何谓表面张力与表面能？对于固态和液态这两者有何差别？

6.2 试说明晶界能总小于两个相邻晶粒的表面能之和的原因。

6.3 (1)什么是弯曲表面的附加压力？其正负根据什么划分？

(2)设表面张力为0.9N/m，计算曲率半径为0.5μm、5μm的曲面附加压力。

6.4 考虑四种连接作用：焊接、烧结、黏附结合和玻璃-金属的封接，试从原子尺度考虑解释这些连接作用相互间有何差异？

6.5 影响润湿的因素有哪些？

6.6 什么是吸附和黏附？当用焊锡来焊接铜丝时，用锉刀除去表面层，可使焊接更加牢固，试解释这种现象。

6.7 试述玻璃与金属封接时，预先在金属表面进行表面氧化处理的作用。

6.8 在石英玻璃熔体下20cm处形成半径为$5\times10^{-8}$m的气泡，熔体密度$\rho=2200kg/m^3$，表面张力$\gamma=0.29N/m$，大气压力为$1.01\times10^5$Pa，求形成此气泡所需的最低内应力。

6.9 大块状的石英材料经煅烧后易于破碎，这是为什么？

6.10 当1g石英被粉碎(在湿空气中)成每颗粒半径为1μm的粉末时，质量增加到1.02g，它的吸附水膜厚度为多少？(石英密度为$2.65g/cm^3$)

6.11 在真空中和在空气中将云母片剥离后再合上，会出现什么现象？说明理由。

6.12 什么是黏附功？黏附性越好是否就意味着黏附功越小，为什么？

6.13 一般来说，不同的物质，其固体的表面能要比液体的表面能大，说明原因

6.14 在晶体中，不同的结晶面上，表面上原子的密度往往是不一样的，见表6－15。你认为原子密度大得晶面的表面能大呢还是密度小的表面能大？试用式6－18解释。

**表6－15 结晶面、表面原子密度及邻近原子数**

| 构造 | 结晶面 | 表面密度[①] | 表面最近邻原子 | 次近邻原子 |
|---|---|---|---|---|
| 简立方 | (100) | 0.785 | 4 | 1 |
| | (110) | 0.555 | 2 | 2 |
| | (111) | 0.453 | 0 | 3 |

（续）

| 构造 | 结晶面 | 表面密度① | 表面最近邻原子 | 次近邻原子 |
|---|---|---|---|---|
| 体心立方 | (110) | 0.833 | 4 | 2 |
| | (100) | 0.589 | 0 | 4 |
| | (111) | 0.340 | 0 | 4 |
| 面心立方 | (111) | 0.907 | 6 | 3 |
| | (100) | 0.785 | 4 | 4 |
| | (110) | 0.555 | 2 | 5 |

① 以 $\pi r^2$ 面积上的密度为单位（$r$ 是原子半径）。

6.15 $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 系统的低共熔物放在 $Si_3N_4$ 陶瓷片上，在低共熔温度下，液相的表面张力为 $900\times10^{-3}$ N/m，液体与固体的界面能为 $600\times10^{-3}$ N/m，测得接触角为 70.52°。

(1) 求 $Si_3N_4$ 的表面张力。

(2) 把 $Si_3N_4$ 在低共熔温度 F 进行热处理，测试其热腐蚀的槽角为 60°，求 $Si_3N_4$ 的晶界能。

6.16 氧化铝瓷件中需要被银，已知 1000℃ 时 $\gamma(Al_2O_3，S)=1.0\times10^{-3}$ N/m，$\gamma(Ag，L)=0.92\times10^{-3}$ N/m，$\gamma(Ag，L)/\gamma(Al_2O_3，S)=1.77\times10^{-3}$ N/m，问液态银能否润湿氧化铝瓷件表面？可以用什么方法改善它们之间的润湿性。

6.17 在真空条件下 $Al_2O_3$ 的表面张力约为 0.9N/m，液态铁的表面张力为 1.723N/m，同样条件下氧化铝-液态铁的界面张力约为 2.3N/m，问接触角有多大，液态铁能否润湿氧化铝，怎样可以改变其润湿性？

6.18 表面张力为 500erg/cm$^2$ 的某液态硅酸盐与某种多晶氧化物表面相接触，接触角 $\theta=45°$，若与此氧化物相混合，则在三晶粒交界处形成液态小球。平均的二面角 $\phi$ 为 90°。假定没有液态硅酸盐时氧化物—氧化物界面的界面张力为 1000 达因/厘米，计算此种氧化物的表面张力。

6.19 一在小角度晶界上测得位错腐蚀坑的间距为平均 6.87μm。X 射线衍射表明晶界间角为 30′(弧度)，问柏氏矢量的长度是多少？注：1′=0.00028°

6.20 氮化锂晶体经多边形化、抛光和腐蚀后，观察到沿某一直线的位错腐蚀坑的间距为 10μm，在外加剪应力作用下观察到小角度晶界垂直于晶界平面移动，为什么会发生这种现象？若柏氏矢量为 2.83Å，穿过晶界的倾斜角是多少？

6.21 在高温将某金属熔于 $Al_2O_3$ 片上。

(1) 若 $Al_2O_3$ 的表面能估计为 1J/m$^2$，此熔融金属的表面能也与之相似，界面能估计约为 3J/m$^2$，问接触角是多少？

(2) 若在同一高温下热处理，测得热腐蚀槽角为 157°，求 $\gamma_{SS}$（即 $Al_2O_3$ 之间的晶界自由焓）。

(3) 若液相表面能只有 $Al_2O_3$ 表面能的一半，而界面能是 $Al_2O_3$ 表面张力的两倍，试估计接触角的大小？

(4) 在(1)所述的条件下，混合 30%金属粉末与 $Al_2O_3$ 成为金属陶瓷，并加热到此金属熔点以上。试描述并作图示出金属与 $Al_2O_3$ 之间的显微结构。

6.22 在 20℃及常压下，将半径为 $10^{-3}$ m 的汞分散成半径为 $10^{-9}$ m 的小汞滴，求此过

程所需做的功是多少？已知20℃时汞的表面张力0.470N/m。

6.23 在2080℃的 $Al_2O_3$(L)内有一半径为 $10^{-8}$m 的小气泡，求该气泡所受的附加压力是多大？已知 $Al_2O_3$ 的表面张力是0.700N/m。

6.24 具有面心立方晶格不同晶面(100)、(110)、(111)上，原子密度不同，试回答哪一个晶面上固-气表面能将是最低的？为什么？

6.25 表面张力为0.5N/m的某硅酸盐熔体与某种多晶氧化物表面相接触，接触角 $\theta=45°$；若与此氧化物相混合，则在三晶粒交界处，形成液态球粒，二面角 $\phi$ 平均为90°，假如没有液态硅酸盐时，氧化物-氧化物界面的界面张力为1N/m，试计算氧化物的表面张力。

6.26 黏土薄片平均“直径”为0.5μm，厚度为10nm，已知真密度为2.6g/cm³，求黏土的表面积是多少($cm^2/g$)？

6.27 试说明黏土结构水、结合水(牢固结合水、松结合水)、自由水的区别，分析后两种水在胶团中的作用范围及其对工艺性能的影响。

6.28 什么是电动电位？它是怎样产生的？有什么作用？

6.29 黏土的很多性能与吸附阳离子种类有关，指出黏土吸附下列不同阳离子后的性能变化规律，(以箭头→表示大小)，①阳离子置换能力；②黏土的 $\zeta$-电位；③黏土的结合水；④泥浆的流动性；⑤泥浆的稳定性；⑥泥浆的触变性；⑦泥团的可塑性；⑧泥浆的滤水性；⑨泥浆的浇注时间；⑩坯体形成速率。

$H^+$　$Al^{3+}$　$Be^{2+}$　$Sr^{2+}$　$Ca^{2+}$　$Mg^{2+}$ $NH_4^+$　$K^+$　$Na^+$　$Li^+$

6.30 用 $Na_2CO_3$ 和 $Na_2SiO_4$ 分别稀释同一种黏土(以高岭石矿物为主)泥浆，试比较电解质加入量相同时，两种泥浆的流动性、注浆速率、触变性和坯体致密度有何差别。

6.31 影响黏土可塑性的因素有哪些？生产上可以采用什么措施来提高或降低黏土的可塑性以满足成型工艺的需要？

6.32 解释黏土带电的原因，为什么大部分是带负电？分别列出泥浆胶溶的机理和泥浆胶溶条件。

6.33 为什么非黏土瘠性料要塑化？常用的塑化剂有哪些？

6.34 如果在蒙脱石中有1/10的离子被离子取代，那么每100g黏土将有多少离子被吸附到黏土上？

6.35 实验测得平均粒径小于1μm的高岭土-水溶液在10V/cm的直流电场中，黏土胶粒以 $2.79\times10^{-3}$ cm/s的速度向正极移动，(1)试求此时的 $\zeta$ 电位值(水介质的黏土为0.01dPa·s，介电常数为80)；(2)若在该胶体悬浮液中分别加入微量的NaCl和 $(NaPO_3)_6$ 电解质后，又测得胶粒的运动速度为 $3.58\times10^{-3}$ cm/s和5.66cm/s，试求加入两种不同电解质后胶粒的 $\zeta$ 电位值。计算结果说明什么问题？

6.36 若黏土粒子是片状的方形粒子。长度分别为10μm、1μm、0.1μm，长度是其厚度的10倍。试求黏土颗粒平均距离在引力范围2nm时，黏土体积浓度。

6.37 若黏土颗粒尺寸为1μm、0.1μm、0.01μm，每个颗粒的吸附层厚度为100Å，试求黏土颗粒在悬浮液中最大的体积分数是多少？(假定黏土视作为立方体)

6.38 一个均匀的悬浮液，黏土浓度为30%(体积分数)，薄片状黏土颗粒尺寸是平均直径0.1μm，厚度为0.01μm，求颗粒间平均距离是多少个？

6.39 加入稀释剂影响泥浆流动性和稳定性的机制是什么？

6.40 说明泥浆可塑性产生的原因，并分析影响泥浆可塑性的因素。

6.41 常见的流动类型有哪几种？各有何特点？

6.42 高岭薄片的平均直径为 0.9μm，厚度为 0.1μm。在其板面上吸附层厚度为 30Å，在边面上是 200Å。试求由于吸附面使颗粒增加的有效体积百分数是多少？

6.43 黏土薄片平均直径为 0.5μm，厚度是 100Å。在 100℃下干燥，仅能除去所有在颗粒间与气孔中的水分，尚留下吸附水。如果再加热至 200℃，每 100g 再干燥的黏土蒸发出 2.4g 吸附水。试求每个吸附的水分子有多少 $Å^2$？

6.44 试说明黏土的细度、有机质含量、结晶良好程度对黏土 c. e. c 值的影响。

# 第7章 热力学的应用




| 知识要点 | 掌握程度 | 相关知识 | 应用方向 |
|---|---|---|---|
| 化学反应中自由能变化，及相应反应产物的关系 | 掌握 | 反应自由能，反应的方向性，反应产物的生成序，及适用条件 | 判断反应发生的方向及过程产物 |
| 热化学中的热容量和各种热效应 | 熟悉 | 比热容、热效应、生成热、溶解热、水化热、晶型转变热、熔化热、结晶热、汽化热、升华热的概念及测定 | 化学反应中热力学研究 |
| 热力学计算方法及其应用 | 掌握 | 经典法和 函数法计算 的步骤及适用范围 | 计算反应系统中的自由能变化 |
| 各种反应热力学应用实例 | 重点掌握 | 固相反应自由能，气氛、活度对反应进行的影响、热平衡计算，耐火材料的氧化，侵蚀过程中热力学分析 | 指导材料的研制和生产中工艺参数设置和实现途径的选择 |
| 自由能-组成曲线及二元相图推导 | 了解 | 二元系统的自由能及自由能-组成曲线，二元相图的推导 | 制作相图有效的补充 |

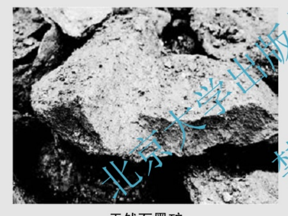
## 导入案例

提起钻石，人们就会联想到光彩夺目、闪烁耀眼的情景，它随着拥有者的活动而光芒四射。但因它的昂贵价格，大多数人只能望而却步。

天然钻石是由金刚石打磨后形成的，非常稀少，世界上重量大于1000克拉(1克＝5克拉)的钻石只有2粒，我国迄今为止发现的最大的金刚石重158.786克拉。用来制作“钻石”的天然金刚石很罕见，人们就想用“人造”金刚石来代替它，这就自然地想到了金刚石的“孪生兄弟”—自然界藏量丰富的石墨。

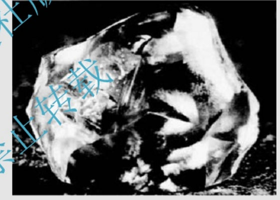
标准大气压下，常温时石墨转化为金刚石：C(石墨)→C(金刚石)，其反应自由能$\Delta G^{\theta}=2.866\text{kJ/mol}>0$，反应不可能向右进行，石墨处于稳定状态，因此要使石墨转变成金刚石并非易事。但是改变压力可使反应的自由能发生变化，因此高压条件有利于石墨向金刚石转化，同时较高温度也有利于反应速度的加快。因此可以通过热力学计算，可确定石墨转变为金刚石的基本工艺条件。1938年学者罗西尼通过热力学计算，得出石墨变成金刚石至少要在15000个大气压、1500℃的高温条件下才能实现。到20世纪50—60年代已经建成了能达到上述条件的仪器装置。石墨在5万～6万大气压及1000～2000℃高温下，再用金属铁、钴、镍等做催化剂，可使石墨转变成金刚石。





天然石墨矿





天然金刚石

热力学是迄今为止发展最为完善和普遍适用的一门理论性学科，在许多领域有广泛的应用。应用热力学理论，通过较少的热力学参数，可在理论上解决有关体系复杂过程发生的方向性和平衡条件，以及伴随该过程体系能量变化等问题，从而避免许多艰巨的有时甚至技术上不可能的实验研究。因此，热力学理论及其研究方法对探讨各种无机材料系统的具体过程，如烧成、烧结、腐蚀、水化反应等，具有巨大的指导意义。

## 7.1 热力学在凝聚态体系中应用的特点

发生于凝聚态系统的一系列物理化学过程，一般均在固相或液相中进行。固相包括晶体和玻璃体，液相包括高温熔体及水溶液。由于系统的多相性以及凝聚相中质点扩散速度很小，因而凝聚态系统中所进行的物理化学过程往往难以达到热力学意义上的平衡，过程的产物也常处于亚稳状态(如玻璃体或胶体状态)。所以将经典热力学理论与方法用于如硅酸盐这样凝聚系统时，必须充分注意这一理论与方法应用上的特点及其局限性。下面将以化学反应为例，进行对比分析，所述内容同样适用于多晶转变、固液相变或结晶等其他物化过程。

### 7.1.1 化学反应过程的方向性

化学反应是凝聚态系统常见的物理化学过程之一。根据热力学一般理论可知，在恒温、恒压条件下只做膨胀功的开放体系，化学反应过程可沿吉布斯自由能减少的方向自发进行。即过程自发进行判据为：

$$\Delta G_{T\cdot P} \leqslant 0 \tag{7-1}$$

当反应自由能减少并趋于零时，过程趋于平衡并有反应平衡常数：

$$K^{\theta}=\exp\left(-\frac{\Delta G^{\theta}}{RT}\right) \tag{7-2}$$

但在硅酸盐系统中由于多数反应过程处在偏离平衡的状态下发生与进行，故平衡常数不再具有原来的物理化学意义。此时探讨反应发生的方向性问题更有实际意义。对于纯固相间的化学反应，只要系统 $\Delta G_{T\cdot P}<0$，且有充分的反应动力学条件，反应可逐渐进行到底，而无需考虑从反应平衡常数的计算中得到反应平衡浓度及反应产率。此时反应自由能 $\Delta G_{T\cdot P}$将完全由反应相关的物质生成自由能 $\Delta G^{\theta}_{T\cdot P}$决定。例如化学反应：

$$n_A A+n_B B=n_C C+n_D D$$

其反应自由能 $\Delta G_{T\cdot P}$应为：

$$\Delta G_{T\cdot P}=\Delta G^{\theta}_{T\cdot P}=\sum_i(n_i\Delta G_{i\,T\cdot P})_{生成物}-\sum_i(n_i\Delta G_{i\,T\cdot P})_{反应物} \tag{7-3}$$

对于有气相或液相参与的固相反应，在计算反应自由能 $\Delta G_{T\cdot P}$时，必须考虑气相或液相中与反应有关物质的活度。此时反应自由能按下式计算。

$$\Delta G_{T\cdot P}=\Delta G^{\theta}_{T\cdot P}+RT\ln\frac{a_C^{n_C}\cdot a_D^{n_D}}{a_A^{n_A}\cdot a_B^{n_B}} \tag{7-4}$$

式中，$a_i$为反应中第 $i$ 种物质的活度。



### 7.1.2 过程产物的稳定性和生成序

对于组成计量已经确定并可能生成多种中间产物和最终产物的固相反应体系，应用热力学的基本原理估测固相反应发生顺序及最终产物的种类是热力学理论应用于解决实际问题的重要内容。

假设一固相反应体系在一定的热力学条件下，可能生成一系列相应于反应自由能 $\Delta G_i$的反应产物 $A_i$($\Delta G_i<0$)。若按其反应自由能 $\Delta G_i$依次从小到大排列：$\Delta G_1$，$\Delta G_2$，$\cdots\Delta G_n$，则可得一相应反应产物序列 $A_1$，$A_2$，$\cdots A_n$。根据能量最低原理可知，反应产物的热力学稳定性完全取决于 $\Delta G_i$在序列中的位置。反应自由能越低相应的反应生成物热力学稳定性越高。但是由于种种动力学因素的缘故，反应产物的生成序列并不完全等同于产物稳定序列。产物 $A_i$的生成序与产物稳定序间关系可存在三种情况：

1. 与稳定序正向一致

随着 $\Delta G$ 的下降，反应生成速度增大。即反应生成速率最小的产物其热力学稳定性会最小(产物 $A_n$)，而反应生成速率最大的产物，其热力学稳定性也最大(产物 $A_1$)。此时热力学稳定性最大的反应产物有最大的生成速度。热力学稳定序和动力学生成序完全一致。在这种情况下反应初始产物与最终产物均是 $A_1$，这就是所谓的米德洛夫-别托杨(Мпедлов－Летроян)规则。

2. 与稳定序反向一致

随着 $\Delta G$ 的下降，反应生成速率下降。即反应生成速率最大的产物其热力学稳定性最

小，而最大稳定性的产物有最小的生成速率。热力学稳定性与动力学生成序完全相反。显然在这种情况下，反应体系最先出现的反应物是生成速率最大、稳定性最小的 $A_n$，进而较不稳定的产物将依 $\Delta G$ 下降的方向逐渐向较稳定的产物转化。最终所能得到的产物种类与相对含量将取决于转化反应的动力学特征。仅当具备良好的动力学条件下，最终反应产物为最小 $\Delta G$ 的 $A_1$，这便是所谓的奥斯特瓦德(Ostward)规则。

*3. 反应产物热力学稳定序与动力学生成序间毫无规律性的关系*

此时产物生成次序完全取决于动力学条件。生成速率最大的产物将首先生成，而最终能否得到自由能 $\Delta G$ 最小的 $A_1$ 产物，则完全依赖于反应系统的动力学条件。

### 7.1.3 经典热力学应用的局限性

以化学反应、物相转变、质量输运以及能量传递等为总和的硅酸盐过程往往是一个发生于多相之间复杂的多阶段的非平衡的热力学过程。因此，用经典热力学理论计算过程自由能差 $\Delta G$、并将其作为过程进行方向的判据或推动力的度量，仅在决定过程相对速度时有一定的比较意义。一般情况下，各种过程进行的实际速度与过程自由能差 $\Delta G$ 不存在确定的关系。甚至热力学上认为可以发生的过程，事实上能否发生和如何进行都将决定于体系的动力学因素。

此外，过程自由能变化 $\Delta G$ 常基于原始热力学数据的计算而得到。因此，原始热力学数据的精确度对热力学计算结果，以及由此对过程能否进行和过程产物的稳定性做出判断上将产生影响。



## 7.2 无机材料热化学

在热力学中常遇到一些术语或概念，对理解与运用热力学上十分有用。

### 7.2.1 热容

在没有物态变化和化学组成变化的情况下，物质温度升高 1K 所吸收的热量称为该物质的热容。1kg 物质的热容称为比热容，单位是 J/(kg・K)；1mol 物质的热容称为摩尔热容，单位 J/(mol・K)。

物质温度由 $T_1$ 升至 $T_2$，吸收热量 $Q$，则平均热容 $\overline{C}$ 为：

$$\overline{C}=\frac{Q}{T_2-T_1} \tag{7-5}$$

在不同的温度范围内，$\overline{C}$ 值也不相同。物质在某一定温度时，若温度升高 $\mathrm{d}T$，吸热 $\delta Q$，则该物质的热容 $C$ 为：

$$C=\frac{\delta Q}{\mathrm{d}T} \tag{7-6}$$

热容的数值与过程有关，根据过程条件可分为恒容热容($C_V$)与恒压热容($C_P$)两种。

恒容过程：
$$C_V=\left(\frac{\delta Q}{\mathrm{d}T}\right)_V=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \tag{7-7}$$

恒压过程：
$$C_P=\left(\frac{\delta Q}{\mathrm{d}T}\right)_P=\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \tag{7-8}$$

利用热容可计算在特定条件下系统所吸收的热量。对于 $n$ 摩尔质量

恒容过程： $$Q_V = \Delta U = \int_{U_1}^{U_2} \mathrm{d}U = \int_{T_1}^{T_2} nC_V \mathrm{d}T \tag{7-9}$$

恒压过程： $$Q_P = \Delta H = \int_{H_1}^{H_2} \mathrm{d}H = \int_{T_1}^{T_2} nC_P \mathrm{d}T \tag{7-10}$$

由于在恒压下测定物质的热容比较方便，且较准确，因此通常数据书中所列热容为恒压热容。现在已经实验测定积累了许多物质的恒压热容的经验式：

$$C_P = a + bT + cT^2 \text{ 或 } C_P = a + bT + c'T^{-2} \tag{7-11}$$

式中，$a$、$b$、$c$、$c'$这些常数可从热力学数据书中查询。但是要注意每个经验公式的使用温度范围。

一般固体化合物的可以近似用柯普(Kopp)定律来计算。即固体化合物的摩尔热容等于其所含元素的原子热容的总和。例如 $CaCO_3$ 的热容：

$$C_{CaCO_3} = C_{Ca} + C_C + 3C_O = 25.94 + 7.53 + 3 \times 16.74 = 83.69\ [\mathrm{J/(mol \cdot K)}] \tag{7-12}$$

而在 25℃时由实验测得 $CaCO_3$ 的热容为 82.0J/(mol·K)，两者相近。

一般氧化物和硅酸盐在 300℃以上的比热容可用式(7-13)近似地计算：

$$C = \frac{2.5n}{M} \times 10^4 [\mathrm{J/(kg \cdot K)}] \tag{7-13}$$

式中，$n$ 为化合物的原子数，$M$ 为化合物分子量。

耐火材料、炉渣、陶瓷与玻璃的热容，可由各组元的热容按加和性近似地计算：

$$C = \frac{\sum C_i [i\%]}{100} \tag{7-14}$$

式中，$[i\%]$为 $i$ 组分的百分含量，$C_i$ 为 $i$ 组分的热容。

被加热物体升温速度的快慢及所需热量与其热容大小有关。利用热容-温度曲线，可以确定晶型转变温度。晶型转变时物质的热容发生改变，曲线就不连续而中断。



### 7.2.2 热效应

当系统在恒温过程中只作膨胀功，而不作其他功时，系统所吸收或放出的热量，称为该过程的热效应。恒容下系统所吸收或放出的热量，称为恒容热效应($Q_V$)；恒压下系统所吸收或放出的热量，称为恒压热效应($Q_P$)。根据式(7-9)和(7-10)可知，恒容反应热 $Q_V$ 等于化学反应内能的变化 $\Delta U$，恒压反应热 $Q_P$ 等于化学反应焓的变化 $\Delta H$。

它可以通过实验测定，也可以利用有关数据按盖斯(Hess)定律进行计算，即热效应值取决于反应的初始状态与最终状态，与过程的途径无关。

例如：已知 25℃时下列反应的反应热

$2Ca(s) + O_2(g) = 2CaO(s)$　　$\Delta H_1 = -1271.00\mathrm{kJ}$

$Si(s) + O_2(g) = SiO_2(s)$　　$\Delta H_2 = -911.07\mathrm{kJ}$

$2CaO(s) + SiO_2(s) = 2CaO \cdot SiO_2(s)$　　$\Delta H_3 = -147.67\mathrm{kJ}$

求　$2Ca(s) + Si(s) + 2O_2(g) = 2CaO \cdot SiO_2(s)$　　$\Delta H = ?$

根据盖斯定律：

$$\begin{array}{ccc} 2Ca + Si + 2O_2 & \xrightarrow{\Delta H} & 2CaO \cdot SiO_2 \\ \Delta H_1 \downarrow \quad \downarrow \Delta H_2 & & \uparrow \\ 2CaO + SiO_2 & \xrightarrow{\Delta H_3} & \end{array}$$

所以 $\Delta H=\Delta H_1+\Delta H_2+\Delta H_3=-2329.74\text{kJ}$

不同的温度下进行的反应产生的热效应不同，可用基尔霍夫(Kirchhoff)公式表征热效应与温度的关系，即：

$$\frac{\mathrm{d}(\Delta H)}{\mathrm{d}T}=\Delta C_P \tag{7-15}$$

或

$$\Delta H_{T2}=\Delta H_{T1}+\int_{T1}^{T2}\Delta C_P \mathrm{d}T \tag{7-16}$$

式中

$$\Delta C_P=\sum(C_P)_{\text{产物}}-\sum(C_P)_{\text{反应物}}$$

根据式(7-16)，就可以从某一温度 $T_1$ 时的热效应 $\Delta H_{T1}$，计算其他温度 $T_2$ 时的热效应 $\Delta H_{T2}$。

### 7.2.3 生成热

在某温度下，由处于稳定状态的单质生成 1mol 化合物时的反应热称为该化合物的摩尔生成热或摩尔生成焓。若单质和化合物均处于在标准压力 $P^\theta$(101.325kPa)下，则其生成热称为标准摩尔生成热或标准摩尔生成焓，用符号 $\Delta_f H_m^\theta$ 表示。在 298K 下测得的值，就称为该化合物的标准生成热，以 $\Delta_f H_{m,298}^\theta$ 表示。例如 298K 时，反应

$$Si_{(s)}+O_{2(g)}\rightarrow SiO_{2(\text{玻璃})} \quad \Delta_f H_{m,298}^\theta=-903.53\text{kJ/mol}$$

$$2Ca_{(s)}+Si_{(s)}+2O_{2(g)}\rightarrow \beta-Ca_2SiO_{4(s)} \quad \Delta_f H_{m,298}^\theta=-2308.48\text{kJ/mol}$$

硅酸盐的生成热，常由氧化物生成硅酸盐的热效应来表示。例如

$$2CaO_{(s)}+SiO_{2(\beta-\text{石英})}\rightarrow \beta-2CaO\cdot SiO_{2(s)} \quad \Delta_f H_{m,298}^\theta=-126.41\text{kJ/mol}$$

$$3CaO_{(s)}+SiO_{2(\beta-\text{石英})}\rightarrow 3CaO\cdot SiO_{2(s)} \quad \Delta_f H_{m,298}^\theta=-112.97\text{kJ/mol}$$

表 7-1 列出几种硅酸盐的生成热。由于硅酸盐的生成热有两种表示方法，使用数据时要加以注意。



**表 7-1 一些硅酸盐的生成热($-\Delta_f H_{m,298}^\theta$)** (单位：kJ/mol)

| 物质 | 由单质生成 | 由氧化物生成($SiO_2$ 用 β-石英) | 物质 | 由单质生成 | 由氧化物生成($SiO_2$ 用 β-石英) |
|---|---|---|---|---|---|
| β-CS | 1635.73 | 89.18 | $C_3S$ | 2968.34 | 112.97 |
| α-CS | 1630.71 | 84.16 | $M_2S$ | 2176.94 | 63.22 |
| β-$C_2S$ | 2308.48 | 126.41 | | | |

利用化合物的标准生成热可以计算各种反应的标准反应热。由盖斯定律可得出利用生成热计算反应热效的一般公式：

$$\Delta_f H_{m,298}^\theta=\sum(\Delta_f H_{m,298}^\theta)_{(\text{产物})}-\sum(\Delta_f H_{m,298}^\theta)_{(\text{反应物})} \tag{7-17}$$

### 7.2.4 溶解热与水化热

1. 溶解热

许多无机非金属材料从单质直接生成相当困难，故其生成热很难直接测量，其他一些热效应，如熔化热、水化热、晶型转变热等实验测复杂，常利用溶解热来间接计算。

1mol 物质完全溶解在某种溶剂中的热效应，称为该物质的溶解热($L$)。溶解热是对某一

定数量的溶剂而言的。硅酸盐的溶解热常用20%～40%HF作溶剂，铝酸盐用硝酸溶液溶解，铁铝酸四钙则可用盐酸溶液来溶解。溶剂的性质和数量要保证反应物与产物的完全溶解，且反应物与产物生成的溶液必须完全相同。溶解热也与温度和压力有关，习惯上指的是25℃和101.325kPa下的溶解热。

从原始物质和最终产物的溶解热之差，即可求得反应的热效应。例如采用20%HF溶液，可由2MgO与$SiO_2$及$Mg_2SiO_4$的溶解热来求得反应：$2MgO(s)+SiO_2(s)=Mg_2SiO_4(s)$的反应热。其图解如下：

$$\begin{array}{ccc} 2MgO+SiO_2 & \xrightarrow{\Delta H} & Mg_2SiO_4 \\ \downarrow 2L_M \quad \downarrow L_S & & \downarrow L_{M_2S} \\ \boxed{溶液} & = & \boxed{溶液} \end{array}$$

等号表示反应物与产物所形成的溶液量与组成及温度压力都相同

根据盖斯定律：

$$\Delta H+L_{M_2S}=2L_M+L_S$$

$$\Delta H=2L_M+L_S-L_{M_2S}$$

写成一般式则为：

$$\Delta H=\sum L_{氧化物}-L_{硅酸盐} \tag{7-18}$$

式中的$\Delta H$为由氧化物形成硅酸盐的反应热；$\sum L_{氧化物}$为氧化物溶解热的总和；$L_{硅酸盐}$为硅酸盐的溶解热。

**【例7-1】** 由实验测得25℃时CaO(s)、$SiO_2$(石英)与β-2CaO·$SiO_2$在含HF的水溶液中的溶解热分别为196.9kJ/mol、134.9kJ/mol、405.4kJ/mol。求反应：

$$2CaO(s)+SiO_2(石英)=\beta-2CaO\cdot SiO_2$$

在298K时的反应热。

**解：** 反应在25℃时的反应热为：

$$\Delta H^{\theta}=2\times196.9+134.9-405.4=123.3kJ/mol$$

由于酸的浓度和组成比例对溶解热的影响较大，所以，在不同浓度，不同组成以及不同温度的酸中所产生的溶解热，不可以进行比较。表7-2列出一些硅酸盐和氧化物的溶解热。

**表7-2　一些硅酸盐和氧化物的溶解热**

| 物质 | 溶解热 | | 物质 | 溶解热 | |
|---|---|---|---|---|---|
| | J/g | kJ/mol | | J/g | kJ/mol |
| CaO | 3512.89 | 197.00 | γ-2CaO·$SiO_2$ | 2330.48 | 401.37 |
| $SiO_2$(石英) | 2247.58 | 134.99 | β-2CaO·$SiO_2$ | 2355.61 | — |
| α-$Al_2O_3$ | 2729.92 | 278.44 | 3CaO·$SiO_2$ | 2651.63 | 479.75 |
| γ-$Al_2O_3$ | 3050.23 | 311.09 | 3CaO·$Al_2O_3$ | 3278.00 | 885.63 |
| $Fe_2O_3$ | 946.26 | 151.23 | 4CaO·$Al_2O_3$·$Fe_2O_3$ | 2464.05 | 1197.27 |

2. 水化热

水硬性矿物与水作用形成含水结晶物，并发生硬化时所放出的热量，称为水化热或硬化热。水化热直接测定比较复杂，且水化作用进行较慢，所以常利用这些矿物无水时与完全水化时的溶解热法间接测定。即测定水化前反应物与水化产物的溶解热，两者之差就是该物质的水化热。

在水硬性矿物中，已知铝酸三钙($3CaO \cdot Al_2O_3$)水化时放热最多，其水化热为866～1372J/g，而硅酸三钙($3CaO \cdot SiO_2$)完全水化时的水化热为489.5～570J/g。水化热过大会在制品内引起内应力，从而使制品产生裂纹。水化热是水泥的主要性能指标之一，其在水化过程中需考虑放热数量和放热速度。如果放热速度非常快，大体积混凝土就会产生裂缝，严重地损害混凝土的结构，影响混凝土的寿命，从而影响建筑的质量。

### 7.2.5 相变热

相变热指物质发生相变时需要吸收或放出的热量，包括晶型转变热、熔化热、结晶热、汽化热、升华热等。

1. 晶型转变热

物质由一种晶型转变为另一种晶型所需的热量，称为晶型转变热。晶型转变热可以用两种晶型的溶解热之差来测定。但是，在某些物质的晶型转变中，某一种晶型在标准温度时不稳定，如α-石英⇔β-石英，在标准温度下得不到α-石英，就不能应用这种方法，而是利用两种晶型的热容-温度的函数关系来测定。由式(7-8)，$dH=C_P dT$

得
$$H_\alpha = \int C_{P,\alpha} dT \tag{7-19}$$

$$H_\beta = \int C_{P,\beta} dT \tag{7-20}$$



式中 $C_{P,\alpha}$ 与 $C_{P,\beta}$ 分别为α与β晶型的摩尔热容；$H_\alpha$ 与 $H_\beta$ 分别为α与β晶型的热焓。

由(7-19)及(7-20)式作 $H-T$ 曲线，如图7.1所示。由图可见，在转变温度 $T_{tr}$ 时，由一种晶型的热容变为另一种晶型的热容，热容发生了突变，热焓也就发生突变。在 $T_{tr}$ 时，α与β晶型两条曲线的纵坐标之差，表示热焓的变化，即晶型转变热 $\Delta H_{tr}$：

$$\Delta H_{tr} = H_\alpha - H_\beta = T_{tr}(C_{P,\alpha} - C_{P,\beta}) \tag{7-21}$$

**图7.1 多晶转变的热焓-温度曲线**

2. 熔化热与结晶热

标准大气压下，物质熔化时所吸收的热量称为熔化热。反之，物质在结晶时所放出的热量称为结晶热。在熔点或凝固点，物质的熔化热与结晶热在数值上相等。许多物质直接测定熔化热与结晶热是比较困难的。通常用物质在晶态和玻璃态的溶解热来间接计算。

在室温 $T_1$ 时用溶解热法得到物质的熔化热 $\Delta H_{M,T1}$ 后，再应用基尔霍夫公式计算在熔点 $T_m$ 时的熔化热 $\Delta H_{M,Tm}$，即

$$\Delta H_{M,Tm} = \Delta H_{M,T1} + \int_{T1}^{Tm} \Delta C_P dT \tag{7-22}$$

表7-3列出一些物质的熔化热。

表 7-3 一些物质的熔化热

| 物质 | $T_{熔}$/K | $\Delta H^{\theta}_{熔}$/(kJ/mol) | 物质 | $T_{熔}$/K | $\Delta H^{\theta}_{熔}$/(kJ/mol) |
|---|---|---|---|---|---|
| $B_2O_3$ | 723 | 23.03 | $KNO_3$ | 611 | 11.72 |
| $2CaO \cdot Al_2O_3$ | 1585 | 100.86 | $Na_2CO_3$ | 1123 | 30.57 |
| $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$(钙长石) | 1823 | 123.10 | $SiO_2$ | 1986 | 9.21 |
| $CaO \cdot SiO_2$ | 1813 | 59.87 | | | |

## 7.3 热力学应用计算方法

用热力学原理分析物质物理化学反应过程发生的方向或判断过程产物稳定性，最终都归结到系统自由能变化 $\Delta G$ 的计算。根据计算所基于的热力学函数不同，计算方法可分为经典法和 $\Phi$ 函数法。

### 7.3.1 经典法

经典法计算反应过程 $\Delta G$ 是从基本热力学函数关系出发、运用基本热力学数据而完成的。根据所能够取得的热力学基础数据的情况可分为两种情况处理。

当已知在标准条件下反应物与生成物从元素出发的生成热 $\Delta H^{\theta}_{298}$，生成自由能 $\Delta G^{\theta}_{298}$ 以及反应物与产物的热容温度关系式 $C_P = a + bT + cT^{-2}$ 中各系数时，则计算任何温度下反应自由能变化可根据吉布斯-赫姆霍兹(Gibbs - Helmhoptz)关系式进行：

$$\left[\partial\left(\frac{\Delta_r G^{\theta}}{T}\right)/\partial T\right]_P = -\Delta_r H^{\theta}/T^2 \qquad (7-23)$$

根据基尔霍夫(Kirchoeff)公式：

$$\Delta_r H^{\theta} = \Delta_r H^{\theta}_{,298} + \int_{298}^{T} \Delta C_P \mathrm{d}T \qquad (7-24)$$

和反应热容变化关系

$$\Delta C_P = \Delta a + \Delta b T + \Delta c T^{-2} \qquad (7-25)$$

可积分求得：

$$\Delta_r H^{\theta} = \Delta H_0 + \Delta a T + \frac{1}{2}\Delta b T^2 - \Delta c T^{-1} \qquad (7-26a)$$

式中，$\Delta H_0$ 为积分常数，根据标准状态下进行的反应可确定为

$$\Delta H_0 = \Delta_r H^{\theta}_{298} - 298\Delta a - \frac{298^2 \Delta b}{2} + \frac{\Delta c}{298} \qquad (7-26b)$$

将式(7-24)代入式(7-23)并积分，便可得任何温度下反应自由能变化 $\Delta_r G^{\theta}$ 的一般计算公式：

$$\begin{cases} \Delta_r G^{\theta} = \Delta H_0 - \Delta a T \ln T - \frac{1}{2}\Delta b T^2 - \frac{1}{2}\Delta c T^{-1} + yT & (7-27a) \\ y = (\Delta_r G^{\theta}_{298} - \Delta H_0)/(298) + \Delta a \ln 298 + \frac{1}{2}\Delta b \cdot 298 + \frac{1}{2}\Delta c (298)^{-2} & (7-27b) \end{cases}$$

显然，在式(7－26b)，式(7－27b)中代入标准状态下反应热$\Delta_r H_{298}^\theta$，反应自由能$\Delta_r G_{298}^\theta$和反应等压热容各温度项系数$\Delta a$，$\Delta b$和$\Delta c$便可由式(7－27a)得到反应自由能$\Delta_r G^\theta$与温度的函数关系。

经典法计算反应自由能变化遇到的第二种情况是已知反应物和产物标准熵$S_{298}^\theta$而不是从元素出发的生成自由能$\Delta_r G_{298}^\theta$(其他条件同上)。此时可首先根据等温等压条件下热力学第二定律首先计算标况下反应自由能变化$\Delta_r G_{298}^\theta$：

$$\Delta_r G_{298}^\theta = \Delta_r H_{298}^\theta - 298\Delta_r S_{298}^\theta \tag{7-28}$$

然后如同第一种情况一样，依据式(7－26b)和式(7－27a)计算反应$\Delta_r G^\theta$。由此可见，经典法计算反应$\Delta_r G^\theta$一般有如下具体步骤所遵循。

(1) 由有关数据手册，索取原始热力学基本数据：反应物和生成物的$\Delta H_{298}^\theta$，$\Delta G_{298}^\theta$(或$S_{298}^\theta$)以及热容关系式中的各项温度系数：$a$、$b$、$c$。

(2) 计算标况下(298K)反应热$\Delta_r H_{298}^\theta$，反应自由能变化$\Delta_r G_{298}^\theta$或反应熵变$\Delta_r S_{298}^\theta$，以及反应热容变化$\Delta C_P$中各温度系数$\Delta a$，$\Delta b$，$\Delta c$。

(3) 将$\Delta_r H_{298}^\theta$，$\Delta a$，$\Delta b$以及$\Delta c$分别代入式(7－26b)各项，计算积分常数$\Delta H_0$。

(4) 将$\Delta_r G_{298}^\theta$，$\Delta a$，$\Delta b$以及$\Delta c$分别代入式(7－27b)各项，计算积分常数$y$。或先由$\Delta_r H_{298}^\theta$和$\Delta_r S_{298}^\theta$依式(7－28)计算$\Delta_r G_{298}^\theta$，然后依式(7－27b)计算$y$。

(5) 将$\Delta H_0$，$y$，$\Delta a$，$\Delta b$以及$\Delta c$代入式(7－27a)得$\Delta_r G^\theta$－T函数关系式。

从基本热力学函数关系式出发准确计算反应自由能变化$\Delta_r G^\theta$的过程中包含繁琐而费时的计算工作，尤其是当反应体系在所研究的温度范围内存在相变(如多晶转变、熔融等现象)时，反应$\Delta_r G^\theta$计算应在由相变温度点所分割的不同温度区间内不同反应热容系数($\Delta a$，$\Delta b$和$\Delta c$)进行分段计算的情况下，巨大的计算工作量常令人生畏，故而使热力学方法得不到普遍的应用。为避免繁复的运算，人们常假设的恒压热容$\Delta C_P$不随温度变化而为一常数(即$\Delta C_P = c$)以达到简化$\Delta_r G^\theta$的计算过程。由此可以容易推得，反应$\Delta_r G^\theta$与温度$T$有如下简洁函数关系：

$$\Delta_r G^\theta = \Delta_r H_{298}^\theta - T\Delta_r S_{298}^\theta + \Delta C_P T\left(\ln\frac{298}{T} + 1 - \frac{298}{T}\right) \tag{7-29}$$

显然当反应前后物质的等压热容不变时，即$\Delta C_P = 0$，反应$\Delta_r G^\theta$与温度$T$函数关系将进一步简化成：

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H_{298}^0 - T\Delta_r S_{298}^0 \tag{7-30}$$

然而，必须指出计算过程的简化虽然减少了计算工作量，但这必然降低了计算结果的可靠性。尤其是对于那些热容随温度变化明显，反应后物质热容变化量大的反应体系，上述的简化假设往往给计算结果带来很大的误差，甚至失去意义，故而应谨慎用之。

### 7.3.2 $\boldsymbol{\Phi}$ 函数法

$\Phi$函数法是基于1955年Margrave提出的热力学势函数$\Phi$一概念而建立起来的一种计算方法。热力学势函数是热力学基本函数的一种组合，其定义为：

$$\Phi_T \equiv -\frac{G_T^\theta - H_{T0}^\theta}{T} \tag{7-31}$$

式中，$G_T^\theta$为物质于$T$温度下的标准自由能；$H_{T0}^\theta$为物质在某一参考温度$T_0$下的热焓。若取$T_0 = 298$K，则式(7－31)可写成：

$$\Phi'_T \equiv -\frac{G_T^\theta - H_{298}^\theta}{T} \tag{7-32}$$

由于热力学基本函数 $G$ 和 $H$ 都是状态函数，$G$ 函数在相变点具有连续性，所以 $\Phi'_T$ 也是一连续的状态函数，故而对于每一种物质有形成热力学势 $\Delta\Phi'_T$：

$$\Delta\Phi'_T \equiv -\frac{\Delta G_T^\theta - \Delta H_{298}^\theta}{T} \tag{7-33}$$

对于任一反应过程有：

$$\Delta_r\Phi'_T \equiv -\frac{\Delta_r G_T^\theta - \Delta_r H_{298}^\theta}{T} \tag{7-34}$$

于是由式(7－34)可推得反应自由能变化 $\Delta_r G_T^\theta$：

$$\Delta_r G_T^\theta = \Delta_r H_{298}^\theta - T\Delta_r\Phi'_T \tag{7-35}$$

式中，$\Delta_r\Phi'_T$ 为反应势函数变化。可如同其他反应热力学状态函数变化计算一样依式(7－36)进行：

$$\Delta_r\Phi'_T = \sum_i (\Delta_r\Phi')_{生成物} - \sum_i (\Delta_r\Phi')_{反应物} \tag{7-36}$$

若可方便取得各种物质(化合物)在各温度下的 $\Delta_r\Phi'_T$ 数值，依式(7－35)和式(7－36)计算相应温度下反应能变化 $\Delta_r G_T^\theta$ 就比较容易了。

我国学者叶大伦已依(7－33)式为基本关系式计算出1233种常见无机物热力学势函数在不同温度的数值，为用势函数法计算反应自由能 $\Delta G_T^\theta$ 提供了必不可少的数据。

综上所述，$\Phi$ 函数计算反应 $\Delta_r G^\theta$ 可依如下具体步骤进行：

(1) 查出与反应有关物质(从元素出发的)标准生成热 $\Delta H_{298}^\theta$，不同温度下物质的 $\Delta\Phi'$。

(2) 计算标况下反应 $\Delta_r H_{298}^\theta$ 和依(7－33)式计算反应 $\Delta\Phi'_T$。

(3) 依式(7－35)计算不同温度下反应 $\Delta_r G_T^\theta$。



### 7.3.3 ΔG 计算法举例

下面根据已知的热化学数据分别用经典法和 $\Phi$ 函数法对水泥生产工艺过程中重要分解反应：

$$CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g)$$

作反应自由能 $\Delta_r G^\theta$ 实例计算，并分析其分解温度和分解压力间关系。

1. 经典计算法

(1) 用《实用无机物热力学数据手册》可查出反应各物质热化学数据并列于表7－4。

**表7－4 参与 $CaCO_3$ 分解反应的各化合物热化学数据**

| 化合物 | $\Delta H_{298}^\theta$/(kJ/mol) | $S_{298}^\theta$/[J/(K·mol)] | $C_P = a + bT + cT^{-2}$[J/(K·mol)] | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | $a$ | $b\times10^3$ | $c\times10^{-5}$ |
| $CaCO_3$ 方解石 | −1207.53 | 88.76 | 104.59 | 21.94 | −25.96 |
| CaO(s) | −634.74 | 39.78 | 49.66 | 4.52 | −6.95 |
| $CO_2$(g) | −393.79 | 213.79 | 44.21 | 9.04 | −8.54 |

（2）计算 298K 反应 $\Delta_r H_{298}^\theta$，$\Delta_r S_{298}^\theta$，$\Delta_r G_{298}^\theta$，及 $\Delta a$，$\Delta b$ 和 $\Delta c$。

$$\Delta_r H_{298}^\theta = -634.74 - 393.78 + 1207.53 = 179.01\text{kJ/mol}$$

$$\Delta_r S_{298}^\theta = 39.78 + 213.79 - 88.76 = 164.81\text{J/(K·mol)}$$

$$\Delta_r G_{298}^\theta = 179.01 - 298 \times 164.8 \times 10^{-3} = 129.90\text{kJ/mol}$$

$$\Delta a = 49.66 + 44.21 - 104.59 = -10.72$$

$$\Delta b = (4.52 + 9.04 - 21.94) \times 10^{-3} = -8.38 \times 10^{-3}$$

$$\Delta c = (-6.95 - 8.54 + 25.96) \times 10^5 = 10.47 \times 10^5$$

（3）计算积分常数 $\Delta H_0$ 和 $y$。

$$\Delta H_0 = 179.01 + 3.21 + 0.372 + 3.51 = 186.10\text{kJ/mol}$$

$$y = (129.90 - 186.10)/298 - 10.72 \times 10^{-3} \ln 298 - 8.38 \times 10^{-6} \times 298/2 + 10.47 \times 10^2/(2 \times 298^2)$$
$$= -0.245$$

（4）建立反应自由能温度关系式。

$$\Delta_r G^\theta = 186.10 + 10.76 \times 10^{-3} T\ln T + 4.187 \times 10^{-6} T^2 - 5.23 \times 10^2 T^{-1} - 0.245\text{T}$$

（5）计算温度区间 800～1400K 范围内的 $\Delta_r G^\theta$。

| $T$/K | 800 | 900 | 1000 | 1100 | 1200 | 1300 | 1400 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\Delta_r G^\theta$/(kJ/mol) | 49.36 | 33.95 | 18.72 | 3.68 | −11.20 | −25.91 | −40.45 |

（6）用图解法求解 $\Delta_r G^\theta = 0$ 温度条件。由图 7.2 可以得到当 $T$=1123K(850℃)时 $\Delta_r G^\theta$=0，这意味着处于标准状态下的 $CaCO_3$ 分解体系，当温度升至 1123K 时，$CaCO_3$ 开始分解，相应的温度定义为 $CaCO_3$ 分解温度 $T_d$。

**图 7.2　方解石分解反应的 $\Delta G_T^\theta$ 与温度的关系**

但是，实际上由于空气中 $CO_2$ 分压远低于 100kPa，故与空气接触的 $CaCO_3$ 起始分解温度(当 $CaCO_3$ 分解压与空气中 $CO_2$ 分压相等的温度点)则低于 850℃。

（7）确定 $CaCO_3$ 分解压 $P_{CO_2}$ 与温度关系。由于 $CaCO_3$ 分解反应是一有气相参与的固相反应，故实际反应自由能应依(7－4)式计算，故有

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\theta + RT\ln P_{CO_2}$$

随着体系温度的升高，实际反应自由能变化逐渐减少。当 $\Delta_r G^\theta$=0 时，$CaCO_3$ 开始分解，并具有分解压 $P_{CO_2}$：

$$\ln P_{CO_2} = -\Delta_r G^\theta / RT$$

代入 $\Delta_r G^\theta$－T 关系式，便可得 $CaCO_3$ 分解压 $P_{CO_2}$ 与温度的解析式：

$$\ln P_{CO_2} = -22.38\times10^3 T^{-1} - 1.29\ln T - 0.50\times10^{-3} T$$
$$+0.63\times10^5 T^{-2} + 29.47$$

由此可算得任何温度下 $CaCO_3$ 的分解压。例如：

$T=1000\text{K}$ 时； $P_{CO_2}=10.69\text{kPa}$

$T=1200\text{K}$ 时； $P_{CO_2}=310.87\text{kPa}$

可以看出 $CaCO_3$ 分解压随温度升高而急剧增大。分解压越高，分解反应推动力越大。当分解压 $P_{CO_2}>100\text{kPa}$ 时；$CaCO_3$ 可发生激烈分解。实验表明 $CaCO_3$ 分解动力学与热力学分析结果是完全一致的。图 7.3 中曲线 1 表示 $CaCO_3$ 于不同温度下分解压；曲线 2 表示由实验测定的 $CaCO_3$ 分解速度常数 $K_t$，两者在整个温度区域内达到完全的吻合。

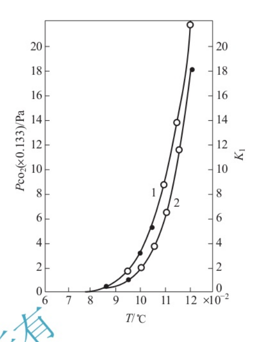



图 7.3 不同温度下 $CaCO_3$ 分解压和分解速率常数

2. Φ 函数法计算

(1) 由数据手册查出反应物与产物的 $\Delta H^\theta_{298}$ 和各温度的 $\Phi'_T$，并列于表 7-5。

表 7-5 $CaCO_3$、CaO 及 $CO_2$ 的热力学数据

| 化合物 | $\Delta H^\theta_{298}$/(kJ/mol) | $\Phi'_T$/[J/(mol·K)] | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 800K | 900K | 1000K | 1100K | 1200K | 1300K |
| CaCO | −1207.53 | 124.5 | 132.7 | 140.3 | 147.8 | 155.1 | — |
| CaO | −634.74 | 56.9 | 60.9 | 64.3 | 67.7 | 70.9 | 74.1 |
| $CO_2$ | −393.79 | 229.3 | 232.8 | 236.2 | 239.5 | 242.6 | 245.5 |

(2) 计算反应热 $\Delta_r H^\theta_{298}$ 及各温度下反应 $\Delta\Phi'_T$：

$$\Delta_r H^\theta_{298} = -634.74 - 393.79 + 1207.53 = 179.01\text{kJ/mol}$$
$$\Phi'_{800} = 56.86 + 229.32 - 124.52 = 161.66\text{J/(mol·K)}$$
$$\Phi'_{900} = 60.90 + 232.84 - 132.68 = 160.78\text{J/(mol·K)}$$
$$\Phi'_{1000} = 64.27 + 236.19 - 140.31 = 160.15\text{J/(mol·K)}$$
$$\Phi'_{1100} = 67.70 + 239.45 - 147.80 = 159.36\text{J/(mol·K)}$$
$$\Phi'_{1200} = 70.97 + 242.55 - 154.92 = 158.60\text{J/(mol·K)}$$

(3) 依下式计算各相应温度下 $\Delta_r G^\theta_T$，结果列于表 7-6 中：

$$\Delta_r G^\theta_T = \Delta_r H^\theta_{298} - T\Delta\Phi'_T$$

表 7-6 相应温度下 $\Delta_r G^\theta_T$ 计算结果

| $T$/K | 800 | 900 | 1000 | 1100 | 1200 |
|---|---|---|---|---|---|
| $\Delta_r G^\theta_T$(kJ/mol) | 49.67 | 34.29 | 18.84 | 3.70 | −11.13 |

(4) 作 $\Delta_r G^\theta_T$-T 图，可求得 $\Delta_r G^\theta_T=0$ 时。$T_A=1126\text{K}(853℃)$。此值与经典法计算所得数值($T=850℃$)极为接近。

比较计算反应 $\Delta_r G^\theta$ 整个过程，可以看出：Φ 函数法计算过程简单，数据精度与经典法

相同。但是经典法可将反应自由能$\Delta_r G^\theta$的关于温度$T$的解析式给出，这有利于进一步的推演处理，而$\Phi$函数法只能用列表的方法给出某些温度下的$\Delta_r G^\theta$数值。但是，在$\Phi$函数法中可采用如下$\Delta_r G^\theta$与温度的近似表达式：

$$\Delta_r G^\theta = \Delta_r H_{298}^\theta - T\Delta\Phi'_{平均}$$

式中的$\Delta\Phi'_{平均}$均是某一温度区间内数个$\Delta\Phi'_T$的算术平均值。显然区间越小，$\Delta\Phi'_T$随温度变化越小，上式近似精度越高。例如$CaCO_3$分解反应在800～1200K区间的$\Delta\Phi'_{平均}$均为：

$$\Delta\Phi'_{平均} = (\Delta\Phi'_{800} + \Delta\Phi'_{900} + \cdots + \Delta\Phi'_{1000})/5 = (161.66+160.78+160.15+159.36+158.60)/5 = 159.85\text{J/(mol·K)}$$

因此，$CaCO_3$分解反应在800～1200K范围内，$\Delta_r G^\theta$可近似地表达如下：

$$\Delta_r G^\theta = 178.99 - 0.16T$$

令$\Delta_r G^\theta = 0$，得

$$T_d = 178.99/0.16 = 1120\text{K}$$

这一求解结果与前面的作图法得到的具有相同的精度。



## 7.4 热力学应用实例

### 7.4.1 纯固相参与的固相反应

从简单的氧化物通过高温煅烧合成所需要的无机化合物是许多无机非金属材料生产的基本环节之一。根据热力学的基本原理，对材料系统作热力学分析，可以了解材料系统可能出现的化合物间的热力学关系，从而有助于寻找合理的工艺参数和合成途径。

$CaO-SiO_2$系统中的固相反应是硅酸盐水泥生产和玻璃工艺过程中所涉及的重要反应系统，在$CaO-SiO_2$系统中存在如下化学反应：

(1) $CaO + SiO_2 = CaO \cdot SiO_2$（偏硅酸钙）

(2) $3CaO + 2SiO_2 = 3CaO \cdot 2SiO_2$（二硅酸三钙）

(3) $2CaO + SiO_2 = 2CaO \cdot SiO_2$（硅酸二钙）

(4) $3CaO + SiO_2 = 3CaO \cdot SiO_2$（硅酸三钙）

由《实用无机物热力学数据手册》可查得以上化学反应所涉及物质的热力学数据列于表7-7中。

**表7-7 $CaO-SiO_2$系统有关化合物热力学数据**

| 物质 | $\Delta H_{298}^\theta$/(kJ/mol) | $\Delta\Phi'_T$/[J/(mol·K)] 温度/K 900 | 1000 | 1100 | 1200 | 1300 | 1400 | 1500 | 1600 | 1700 | 1800 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $CaO \cdot SiO_2$ | −1584.2 | 126.9 | 135.0 | 142.7 | 150.0 | 157.1 | 163.8 | 195.5 | 176.9 | 183.2 | 189.2 |
| $3CaO \cdot 2SiO_2$ | −3827.0 | 318.0 | 337.3 | 355.8 | 373.5 | 300.5 | 406.8 | 422.4 | 437.4 | 451.9 | 465.8 |
| $2CaO \cdot SiO_2$ | −2256.8 | 186.8 | 198.9 | 210.7 | 222.0 | 232.8 | 243.1 | 253.0 | 262.6 | 271.7 | 280.7 |
| $3CaO \cdot SiO_2$ | −2881.1 | 256.4 | 272.0 | 287.0 | 301.3 | 315.0 | 328.2 | 340.8 | 353.0 | 364.7 | 376.0 |
| CaO | −634.8 | 60.6 | 64.3 | 67.7 | 83.5 | 74.1 | 77.1 | 79.9 | 82.7 | 85.3 | 87.8 |
| α-石英 | −911.5 | 66.1 | 70.7 | 75.2 | | | | | | | |
| α-鳞石英 | | | | | 81.2 | 85.1 | 88.9 | 92.5 | 96.0 | 99.3 | 102.5 |

按式(7－35)和式(7－36)对各反应进行热力学 $\Phi$ 函数法的 $\Delta_r G^\theta(T)$ 计算，所得结果列于表 7－8 及图 7.4(a)中。

**表 7－8 CaO－SiO₂ 系统中各反应 $-\Delta_r G^\theta$ 与 $T$ 关系** 单位：(kJ/mol)

| 反应 | 温度/K | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 900 | 1000 | 1100 | 1200 | 1300 | 1400 | 1500 | 1600 | 1700 | 1800 |
| (1) | 39.3 | 39.1 | 38.8 | 36.5 | 36.3 | 36.1 | 36.0 | 36.4 | 36.8 | 37.1 |
| (2) | 103.3 | 102.8 | 102.4 | 97.6 | 97.1 | 96.6 | 96.1 | 95.7 | 95.3 | 94.8 |
| (3) | 75.3 | 75.4 | 75.9 | 74.4 | 75.0 | 75.8 | 76.7 | 77.8 | 78.9 | 80.4 |
| (4) | 72.9 | 73.8 | 74.9 | 73.9 | 75.2 | 76.3 | 78.1 | 19.7 | 81.4 | 83.3 |

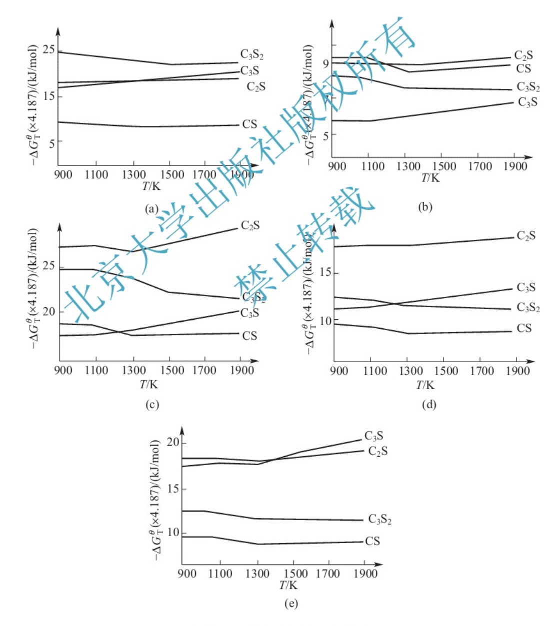




**图 7.4 $\Delta G_T^\theta$ 与温度的关系**

(a) 在 900～1800K CaO－SiO₂ 系统内 $\Delta G_T^\theta$ 与温度的关系；

(b)～(e)反应物比例不同时 $\Delta G_T^\theta$ 与温度的关系，其中(b) CaO/SiO₂＝1∶1，

(c) CaO/SiO₂＝3∶2，(d) CaO/SiO₂＝2∶1，

(e) CaO/SiO₂＝3∶1

表 7-8 所列数据是基于各反应式化学计量配比考虑的。实际生产工艺中，反应系统的原料组成配比一经选定，对各个反应都是相同的。所以，研究不同给定原料配比条件下各反应自由能 $\Delta_r G^\theta$ 与温度间关系将更有实际意义。现选择 $CaO/SiO_2=1$，1.5，2，3 等数值进行讨论。不难看出，原料配比改变后，反应自由能的计算只需根据表 7-6 所列数据作简单处理就可以完成。例如 $CaO/SiO_2=1$ 时，$3CaO\cdot 2SiO_2$ 生成的反应式为：

$$CaO+SiO_2=1/3(3CaO\cdot 2SiO_3)+1/3SiO_2$$

可见，此时单位式量 CaO 与单位式量 $SiO_2$ 反应仅能生成 1/3 式量的 $3CaO\cdot 2SiO_2$，故相应的反应自由能仅为生成单位式量 $3CaO\cdot 2SiO_2$ 的 1/3。因此，欲得反应(2)当 $CaO/SiO_2=1$ 时，各温度下 $\Delta_r G^\theta(T)$ 只需将表 7-7 中反应(2)的相应温度下自由能数据乘以 1/3。对于其他各反应和配比完全可以依此类推。

表 7-9 及图 7.4 中给出了 $CaO/SiO_2=1$，1.5，2，3 等数值时，各反应自由能变化与温度的关系。由此可以看出，当温度足够高时，$CaO-SiO_2$ 系统的四种化合物均有自发形成的热力学可能性。但它的各自形成趋势大小随系统温度以及系统原料配比的变化而改变。

**表 7-9 原始配比不同时 $CaO-SiO_2$ 系统中各反应 $-\Delta_r G^\theta$ 与温度的关系**

（单位：kJ/mol）

| 反应 | 温度/K | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 900 | 1000 | 1100 | 1200 | 1300 | 1400 | 1500 | 1600 | 1700 | 1800 |
| | | | | | $CaO/SiO_2=1$ | | | | | |
| (1) | 39.3 | 39.1 | 38.9 | 36.5 | 36.3 | 36.1 | 36.0 | 36.6 | 36.8 | 37.1 |
| (2) | 34.4 | 34.3 | 34.2 | 32.5 | 32.4 | 32.2 | 32.0 | 31.9 | 31.8 | 31.6 |
| (3) | 37.6 | 37.7 | 37.9 | 37.2 | 37.5 | 37.9 | 38.4 | 38.9 | 39.5 | 40.2 |
| (4) | 24.7 | 24.6 | 24.9 | 35.9 | 25.1 | 25.4 | 26.0 | 14.0 | 27.1 | 27.8 |
| | | | | | $CaO/SiO_2=1.5$ | | | | | |
| (1) | 78.5 | 78.1 | 77.8 | 73.1 | 72.6 | 72.2 | 72.1 | 72.7 | 73.5 | 74.1 |
| (2) | 103.3 | 102.8 | 102.4 | 106.8 | 97.0 | 96.6 | 96.1 | 95.6 | 95.5 | 94.8 |
| (3) | 112.9 | 113.1 | 113.9 | 111.6 | 112.5 | 71.9 | 115.1 | 116.7 | 118.4 | 120.6 |
| (4) | 72.9 | 73.8 | 74.9 | 73.9 | 76.2 | 76.3 | 78.1 | 79.7 | 81.4 | 83.3 |
| | | | | | $CaO/SiO_2=2$ | | | | | |
| (1) | 39.3 | 39.1 | 38.9 | 36.5 | 36.3 | 36.1 | 36.0 | 36.4 | 36.8 | 37.1 |
| (2) | 51.7 | 51.4 | 51.2 | 48.9 | 48.5 | 48.3 | 48.0 | 47.8 | 47.6 | 47.4 |
| (3) | 75.3 | 75.4 | 75.9 | 74.4 | 75.0 | 75.8 | 76.7 | 77.8 | 78.9 | 80.4 |
| (4) | 47.1 | 47.6 | 48.2 | 49.3 | 50.1 | 50.9 | 52.0 | 53.1 | 54.3 | 55.5 |
| | | | | | $CaO/SiO_2=3$ | | | | | |
| (1) | 39.3 | 39.1 | 38.9 | 36.5 | 36.3 | 36.1 | 36.0 | 36.4 | 36.8 | 37.1 |
| (2) | 51.7 | 51.4 | 51.2 | 48.8 | 48.5 | 48.3 | 48.0 | 47.8 | 47.6 | 47.4 |
| (3) | 75.3 | 75.4 | 75.9 | 74.4 | 75.0 | 75.8 | 76.7 | 77.8 | 78.9 | 80.4 |
| (4) | 72.9 | 73.8 | 74.6 | 73.9 | 75.2 | 76.2 | 78.1 | 79.7 | 81.4 | 83.3 |

当系统 $CaO/SiO_2$=1 时，硅酸钙、偏硅酸钙在整个温度范围内均表现出较大的形成趋势，其次为二硅酸钙，而硅酸三钙形成势最低。随着系统 $CaO/SiO_2$ 的增加(如 $CaO/SiO_2$=1.5、2 时)硅酸二钙、二硅酸三钙形成热力学势急剧增大，同时硅酸三钙形成势也大幅度增大，致使偏硅酸钙形成势最低。尤其值得注意的是当系统 $CaO/SiO_2$ 比在此范围内变化时，在水泥熟料矿物体系中具有重要意义的硅酸二钙和硅酸三钙在整个温度范围内，前者始终具有较大的稳定性。这意味着在这种情况下，即使良好的动力学条件，也不可能通过氧化钙和硅酸二钙直接化合而合成硅酸三钙。

当系统 $CaO/SiO_2$ 增加到 3 时，硅酸二钙，硅酸三钙表现出较大的形成势，而偏硅酸钙形成势最低。比较硅酸二钙与硅酸三钙，随着温度升高，硅酸三钙形成势增长比硅酸二钙快很多，并当温度大于 1300K 后，硅酸三钙形成势超过硅酸二钙。这一结果与 $CaO/SiO_2$ 系统平衡相图的实测结果，在性质上是极为符合的。实验表明当温度低于 1250℃时，硅酸三钙为一不稳定化合物，在动力学条件满足的条件下它将分解为硅酸二钙与氧化钙；而当温度高于 1250℃直至 2150℃时，硅酸三钙为一稳定化合物。显然热力学的计算结果反映了这两种化合物间的平衡关系。当温度低于 1300K 后硅酸三钙因稳定性低于硅酸二钙而将发生自发分解，生成硅酸二钙和氧化钙。但是实际硅酸盐水泥矿物系统中硅酸三钙的大量存在并能在水泥水化和强度发展过程中起重要作用，则正是由于水泥生产过程中水泥熟料的快速冷却，阻止了硅酸三钙的分解以及常温下硅酸三钙的热力学不稳定性所决定的。此外在高温下，硅酸三钙热力学生成势超过硅酸二钙这一计算结果，在理论上表明在良好的动力学条件下，通过固相反应可以合成足够纯的硅酸三钙。

纯固相反应的另一例子是与镁质耐火材料(如方镁石砖、镁橄榄石砖)及镁质陶瓷生产密切相关的 $MgO-SiO_2$ 系统。实验表明该系统存在的固相反应为：

$$MgO+SiO_2=MgO\cdot SiO_2(\text{顽火辉石}) \tag{1}$$

$$2MgO+SiO_2=2MgO\cdot SiO_2(\text{镁橄榄石}) \tag{2}$$



由《实用无机物热力学数据手册》可查得有关物质热力学数据列于表 7-10 中。由式(7-35)计算可得上述两反应的 $\Delta_r G_T^\theta$ 各值见表 7-11。

**表 7-10　部分物质热力学数据**

| 物质 | $\Delta H_{298}^\theta$/(kJ/mol) | $\Phi_T'$/[J/(mol·K)] | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 600 | 700 | 800 | 900 | 1000 | 1100 | 1200 | 1300 | 1400 | 1500 | 1600 |
| $MgO\cdot SiO_2$ | −1550.0 | 85.9 | 94.1 | 102.3 | 10.2 | 117.8 | 125.2 | 132.4 | 139.2 | 145.7 | 152.1 | 158.2 |
| $2MgO\cdot SiO_2$ | −2178.5 | 121.4 | 133.9 | 145.9 | 157.5 | 168.7 | 179.5 | 189.8 | 199.6 | 209.1 | 218.2 | 226.9 |
| $MgO$ | −61.7 | 35.3 | 38.9 | 42.6 | 46.1 | 49.5 | 52.8 | 55.9 | 58.8 | 61.6 | 64.3 | 66.9 |
| α-石英 | −911.5 | 51.8 | 56.5 | 61.3 | 66.1 | 70.7 | 75.2 | | | | | |
| α-鳞石英 | | | | | | | | 81.2 | 85.1 | 88.9 | 92.5 | 96.0 |

**表 7-11　$MgO-SiO_2$ 系统固相反应—$\Delta_r G^\theta$ 与 $T$ 关系**　(单位：kJ/mol)

| 反应 | 温度/K | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 600 | 700 | 800 | 900 | 1000 | 1100 | 1200 | 1300 | 1400 | 1500 | 1600 |
| (1) | 35.0 | 35.9 | 35.5 | 35.0 | 34.4 | 33.9 | 31.3 | 30.7 | 30.2 | 29.7 | 29.3 |
| (2) | 63.4 | 63.3 | 63.1 | 62.8 | 62.6 | 62.4 | 59.5 | 59.6 | 59.4 | 59.2 | 59.2 |

考虑 $MgO-SiO_2$ 系统的原料配比为 $MgO/SiO_2=1/2$，于是可在表 7－11 基础之上得出当原始物料配比不同时，系统化学反应的自由能变化与温度的关系(表 7－12)

**表 7－12　原始配比不同时 $MgO-SiO_2$ 系统固相反应 $-\Delta_r G^\theta$ 与温度的关系**

(单位：kJ/mol)

| 反应 | 温度/K | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 600 | 700 | 800 | 900 | 1000 | 1100 | 1200 | 1300 | 1400 | 1500 | 1600 |
| | $Mg/SiO_2=1$ | | | | | | | | | | |
| (1) | 35.0 | 35.9 | 35.5 | 35.0 | 34.4 | 33.9 | 31.3 | 30.7 | 30.2 | 29.7 | 29.3 |
| (2) | 31.7 | 31.7 | 31.6 | 31.4 | 31.3 | 31.2 | 30.0 | 29.8 | 29.7 | 29.6 | 29.6 |
| | $Mg/SiO_2=2$ | | | | | | | | | | |
| (1) | 35.0 | 35.9 | 35.5 | 35.0 | 34.4 | 33.9 | 31.3 | 30.7 | 30.2 | 29.7 | 29.3 |
| (2) | 63.4 | 63.3 | 63.1 | 62.8 | 62.6 | 62.4 | 59.5 | 59.6 | 59.4 | 59.2 | 59.2 |

由计算结果可以看出，对于 $MgO-SiO_2$ 系统，系统原料配比在整个温度范围内决定了哪一种化合物的生成为主要的。当原始配料比 $MgO/SiO_2=1$ 时，顽火辉石的生成具有较大的趋势；而当 $MgO/SiO_2=2$ 时，镁橄榄石生成势则远大于顽火辉石。因此欲获得一定比例的镁橄榄石和顽火辉石，选择合适的原始物料配比是非常重要的。从表 7－12 的数据中还可发现，升高温度在热力学意义上并不利于顽火辉石和镁橄榄石的生成，而仅是反应动力学所要求的。所以在合成工艺条件的选择上，寻找合适的反应温度以保证足够的热力学生成势同时又满足反应的动力学条件也是具有重要意义的。



### 7.4.2　伴有气相参与的固相反应

无机材料的合成工艺过程中，伴有气相参与的固相反应是经常遇到的。如碳酸盐、硫酸盐分解，水化物、黏土被加热后的脱水等。如前所述诸如这种伴有气相参与的固相反应，除温度、配料比等因素可影响固相反应的进程外，参与反应气相的分压也是影响反应的因素之一。

在水泥的工业生产过程中，提供氧化钙的工业原料往往是方解石($CaCO_3$)。实验与热力学计算已经表明，纯方解石剧烈分解温度为 850℃左右，即当温度高于此值后方解石将以氧化钙的形式存在。因此，用热力学的方法通过计算，考察在较低温度下($T<850℃$)，$CaCO_3-SiO_2$ 系统能否发生固相反应及其所遵循的规律有助于我们对硅酸盐水泥矿物烧成全过程的认识。

$CaCO_3-SiO_2$ 系统存在四种主要反应为：

(1)　$$CaCO_3+SiO_2=CaO\cdot SiO_2+CO_2$$

(2)　$$3CaCO_3+2SiO_2=3CaO\cdot 2SiO_2+3CO_2$$

(3)　$$2CaCO_3+SiO_2=2CaO\cdot SiO_2+2CO_2$$

(4)　$$3CaCO_3+SiO_2=3CaO\cdot SiO_2+3CO_2$$

以上反应所涉及物质的热力学数据见表 7－13。

表 7-13 $CaCO_3-SiO_2$ 系统有关物质热力学数据

| 物质 | $\Delta H^0_{298}$/(kJ/mol) | $\Phi'_T$/[J/(mol·K)] | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 300 | 400 | 500 | 600 | 700 | 800 | 900 | 1000 |
| $CaO\cdot SiO$ | −1585.2 | 82.0 | 85.6 | 92.8 | 101.2 | 109.9 | 118.5 | 126.9 | 135.0 |
| $3CaO\cdot 2SiO_2$ | −3827.0 | 211.0 | 219.4 | 236.2 | 256.6 | 277.4 | 298.0 | 318.0 | 337.3 |
| $2CaO\cdot SiO_2$ | −2256.8 | 120.6 | 126.2 | 136.9 | 149.2 | 161.9 | 174.5 | 186.8 | 198.9 |
| $3CaO\cdot SiO_2$ | −2881.1 | 168.7 | 175.9 | 189.9 | 206.4 | 224.2 | 240.1 | 256.4 | 272.0 |
| $CO_2$ | −393.8 | 213.9 | 215.4 | 218.5 | 222.0 | 225.7 | 229.3 | 232.8 | 236.2 |
| $CaCO_3$ | −1207.5 | 88.8 | 92.4 | 99.4 | 107.6 | 116.1 | 124.5 | 132.7 | 140.8 |
| $\beta-SiO_2$ | −911.5 | 41.5 | 43.4 | 47.2 | 51.8 | 56.5 | 61.3 | | |
| $\alpha-SiO_2$ | | | | | | | | 66.1 | 70.7 |

按式(7-35)和式(7-36)进行反应热力学势函数 $\Delta\Phi'_T$ 和 $\Delta_r G^\theta_T$ 计算所得各值列于表 7-14 中。反应系统处于标准状态即 $P_{CO_2}=1atm(101325Pa)$。则由表 7-14 中 $\Delta_r G^\theta_T$ 数据可知：偏硅酸钙、二硅酸三钙以及硅酸二钙均可分别于温度为 858K、885K 及 868K 时开始自发生成，而硅酸三钙则在温度为 950K 开始自发生成。与纯方解石分解温度(1123K)比较，可推知各种硅酸钙的生成反应均是在 $CaCO_3$ 分解反应剧烈开始之前就已经开始。显然，这是由于系统中存在 $SiO_2$ 它会与 $CaCO_3$ 分解所产生的新生态 CaO 迅速反应生成硅酸钙，从而促进了 $CaCO_3$ 的加速分解并影响到分解温度的提前。



表 7-14 $CaCO_3-SiO_2$ 系统各反应 $\Delta\Phi'_T$ 与 $\Delta_r G^\theta_T$ 计算值

| 反应 | $\Delta\Phi'_T/\Delta_r G^\theta_T$/[kJ/(mol·K)]/(kJ/mol) | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 300 | 400 | 500 | 600 | 700 | 800 | 900 | 1000 | 平均 $\Delta\Phi'_T$ |
| (1) | 0.166/ 90.39 | 0.165/ 74.0 | 0.165/ 57.7 | 0.164/ 41.7 | 0.163/ 26.0 | 0.162/ 10.4 | 0.161/ −4.8 | 0.160/ −19.7 | 0.163 |
| (2) | 0.505/ 286.3 | 0.502/ 236.4 | 0.499/ 187.6 | 0.496/ 139.4 | 0.493/ 92.1 | 0.490/ 45.4 | 0.486/ −0.4 | 0.483/ −45.4 | 0.494 |
| (3) | 0.392/ 183.4 | 0.329/ 150.7 | 0.328/ 118.3 | 0.326/ 86.4 | 0.325/ 55.0 | 0.323/ 24.0 | 0.321/ −6.7 | 0.319/ −37.1 | 0.325 |
| (4) | 0.5021/ 321.0 | 0.501/ 271.0 | 0.500/ 221.7 | 0.498/ 172.9 | 0.496/ 124.7 | 0.493/ 77.1 | 0.491/ −30.0 | 0.492/ −16.4 | 0.497 |

但是应该充分注意到，在实际工业生产过程中参与固相反应的 $CO_2$ 并非处于标准状态之下。因此，有必要考虑 $CO_2$ 分压对反应的影响。

根据式(7-4)可得反应(1)自由能 $\Delta_r G_T$，随温度及 $CO_2$ 分压变化关系式。

反应(1)：
$$\begin{aligned}\Delta_r G_1 &= \Delta_r G_T + RT\ln P_{CO_2}\\ &= 140.1 - 0.163T + RT\ln P_{CO_2}\\ &= 140.1 - (0.163T + 8.314\times10^{-3}T\ln P_{CO_2})T\end{aligned}$$

同理可写出反应(2)、(3)和(4)相应的自由能与温度、$CO_2$ 分压关系式：

反应(2)：$\Delta_r G_2 = 437.3 - (0.494 - 0.0251\ln PCO_2)T$

反应(3)：$\Delta_r G_3 = 282.2 - (0.325 - 0.017\ln PCO_2)T$

反应(4)：$\Delta_r G_4 = 471.7 - (0.497 - 0.025\ln PCO_2)T$

由此可见，$CO_2$ 分压的改变，可显著地影响 $\Delta_r G \sim T$ 直线的斜率。$P_{CO_2}$ 越小，$\Delta_r G \sim T$ 直线斜率越大，致使在同一温度下反应自由能越小，同时 $\Delta_r G = 0$ 所对应的温度越低。因此，减小反应系统的 $CO_2$ 分压往往是促进反应达到较大的热力学势，是推动反应进行的有效措施之一。

### 7.4.3 伴有熔体参与的固相反应

硅酸盐材料的高温过程常出现伴有熔体参与的固相反应，如水泥熟料的烧成，耐火材料的烧结或高温熔体与容器材料的化学作用等。在这种情况下，在热力学计算中应考虑熔体参与反应组成的活度影响。

**【例 7－2】** 用热力学方法分析用刚玉坩埚熔制纯镍熔体的可能性。

高温(1800K)镍熔体与刚玉存在如下反应：

$$\frac{1}{3}Al_2O_3(s) + Ni(l) = NiO(s) + \frac{2}{3}Al(l) \quad (1800K)$$

由《实用无机物热力学数据手册》得有关物质热力学数据，见表 7－15。



**表 7－15 部分物质热力学数据**

| | Ni(l) | $Al_2O_3$(s) | NiO(s) | Al(l) |
|---|---|---|---|---|
| $\Delta H^{\theta}_{298}$/(kJ/mol) | 0 | −1674.8 | −240.8 | 0 |
| $\Phi'_{1800}$/[J/(mol·K)] | 58.6 | 53.60 | 90.10 | 61.05 |

根据式(7－35)计算反应 $\Delta_r G^{\theta}_T$

$$\Delta_r G^{\theta}_{1800K} = \left(-240.8 + \frac{1}{3}\times 1674.8\right) - 1800\times 10^{-3}\times\left(\frac{2}{3}\times 61.05 + 90.1 - 58.6 - \frac{1}{3}\times 53.6\right)$$

$$= 219.67(kJ/mol)$$

由式(7－4)

$$\Delta_r G_{1800K} = \Delta G^{\theta}_{1800} + RT\ln\frac{a_{Al}^{2/3}}{a_{Ni}}$$

考虑实际熔体中：$X_{Al} + X_{Ni} = 1$，并有 $X_{Ni} = 1$，故可将熔体当作理想溶液处理：

$$\Delta_r G_{1800K} = \Delta G^{\theta}_{1800} + \frac{2}{3}RT\ln X_{Al}$$

$$= 219.67 + 5.54\times 10^{-3}\, T\ln X_{Al}$$

当铝被镍还原并熔于镍熔体中，达最大程度(即反应达到平衡)时，$\Delta G^{\theta}_{1800} = 0$。故有：

$$(X_{Al})_{max} = \exp\left\{\frac{-219.67}{5.54\times 10^{-3}\times 1800}\right\} = 2.71\times 10^{-10}$$

由此可见，当用刚玉坩埚作熔炼纯镍的容器，于 1800K 温度下金属铝溶于镍熔体中的最大浓度仅为 $(X_{Al})_{max} = 2.71\times 10^{-10}$，有理由肯定刚玉坩埚可用作熔融高纯度镍的

容器。

**【例7-3】** 如组分 $PbO-SiO_2$ 玻璃的熔制过程中，常因存在还原气氛而使铅被还原，致使玻璃失透。现考察 PbO 含量为87%(质量)的玻璃1323K熔制时，熔炉中不使铅被还原的气氛应怎样控制。

实验表明 $PbO-SiO_2$ 系统二元熔体中组分活度与组分含量间的关系如图7.5所示。不难算得当玻璃中 PbO 含量为87%(质量)时，其摩尔分数 $X_{PbO}=0.65$，相应活度值为 $a_{PbO}=0.19$。

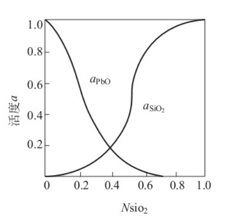



**图7.5 $PbO-SiO_2$ 熔体的活度与 $SiO_2$ 含量的关系**

设铅玻璃中铅的还原反应依下述方式进行：

PbO(玻璃熔体中)+CO(气)=Pb(固)+$CO_2$(气)

查手册得有关物质热力学数据，见表7-16。

**表7-16 相关物质热力学数据**

| | PbO(液) | CO(气) | Pb(固) | $CO_2$(气) |
|---|---|---|---|---|
| $\Delta H^{\theta}_{298}$/(kJ/mol) | −219.44 | −110.62 | 0 | −393.79 |
| $\Phi'_{1800}$/[J/(mol·K)] | 105.39 | 219.48 | 89.56 | 264.20 |

根据式(7-35)计算得：

$$\Delta_r G^{\theta}_{1323K}=-63.74-1323\times0.011=-78.16\text{kJ/mol}$$

由式(7-4)得：

$$\Delta_r G_{1323K}=\Delta G^{\theta}_{1323}+RT\ln\frac{P_{CO_2}}{a_{PbO}\cdot P_{CO}}$$

为使还原反应于1323K不自发进行，要求 $\Delta_r G_{1323K}\geqslant0$，故：

$$\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}\geqslant a_{PbO}\cdot\exp\left\{\frac{-\Delta_r G^{\theta}_{1323}}{RT}\right\}\geqslant0.19\cdot\exp\left\{\frac{78.16}{8.31\times10^{-3}\times1323}\right\}=231.05$$

因此，为使铅玻璃熔制过程中，铅不被还原，需严格控制 $\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}$ 比。仅当 $\left(\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}\right)\geqslant$ 231.05时，铅还原反应方能得到抑制，若考虑熔炉气氛中，$P_{CO_2}=0.2$atm(即20265Pa)，则 $P_{CO}$ 应控制小于 $8.6\times10^{-4}$atm(88.15Pa)。

### 7.4.4 反应热平衡计算

由于无机非金属材料的合成多半需要在高温下进行，因此，无论从反应能否顺利进行的本身还是从热量能否被合理利用的工程意义上考虑反应过程体系热量的变化情况是设置合理工艺条件的重要环节。利用热力学基本原理及有关物质的热化学数据，可以进行反应的热平衡计算。

简单起见，设反应物100%按化学计量发生，且反应在绝热的条件下进行。此时温度为 $T$ 的反应物 $\sum A_i$ 混合后反应生成温度为 $T'$ 的生成物 $\sum B_i$，则整个反应体的热量变化 $\Delta H$ 可构制如下途径进行计算：

$$\sum^{T}A_i\xrightarrow{\Delta H_1}\sum^{298K}A_i\xrightarrow{\Delta H_2}\sum^{298K}B_i\xrightarrow{\Delta H_3}\sum^{T'}B_i$$

$$\Delta H$$





即：

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$
$$= \int_{T}^{298} \sum C_{P\cdot Ai} dT + \Delta_r H_{298}^{\theta} + \int_{298}^{T'} \sum C_{P\cdot Bi} dT$$
$$= -\sum (\Delta H_T^{\theta} - \Delta H_{298}^{\theta})_{Ai} + \Delta_r H_{298}^{\theta} + \sum (\Delta H_{T'}^{\theta} - \Delta H_{298}^{\theta})_{Bi}$$

如若反应系统压力保持恒定，则反应过程总放热量为系统总负焓变：

$$Q_{放} = -\Delta H = \sum (\Delta H_T^{\theta} - \Delta H_{298}^{\theta})_{Ai} - \sum (\Delta H_{T'}^{\theta} - \Delta H_{298}^{\theta})_{Bi} - \Delta_r H_{298}^{\theta}$$

于是利用《实用无机物热力学数据手册》中有关数据便可容易地计算出反应的热效应。

现以 $PbO-SiO_2$ 系统玻璃熔制热平衡计算为例说明热平衡计算的过程。设 $PbO-SiO_2$ 玻璃熔制以 PbO 和 $SiO_2$ 为原料并将原料预先加热到 1100K，再依如下化学计量在 1323K 下进行熔融：

$$2PbO(固) + SiO_2(固) = 2PbO \cdot SiO_2(熔体)$$

由《实用无机物热力学数据手册》查得有关物质热力学数据，见表 7－17。



**表 7－17　相关物质热力学数据**

| 物质 / $\Delta H/(kJ/mol)$ | $2PbO \cdot SiO_2$ | $SiO_2$ | PbO |
|---|---|---|---|
| $\Delta H_{298}^{\theta}$ | －1367.22 | －911.51 | －219.11 |
| $\Delta H_{1100}^{\theta} - \Delta H_{298}^{\theta}$ | — | 52.32 | 44.98 |
| $\Delta H_{1323}^{\theta} - \Delta H_{298}^{\theta}$ | 229.15 | — | — |

由计算公式可得：

$$\Delta_r H_{298}^{\theta} = 911.51 + 2 \times 219.11 - 1367.22 = -16.83 kJ/mol$$
$$Q_{放} = 44.99 \times 2 + 52.32 - 229.15 + 16.83$$
$$= -70.02 kJ/mol$$
$$= -142.78 kJ/kg$$

因此，熔制 1kg 时，理论上需由外部输入热量 142.7kJ。但实际上由于熔制过程中及熔制本身存在工程上的热损失，实际所需热量则比理论计算值要高一些。

### 7.4.5　金属氧化物的高温稳定性

利用热力学的知识判断各种金属氧化物于不同气氛环境中的稳定性是从事无机材料研制生产和使用过程中经常遇到的问题。在实际应用中，往往将各种金属氧化物的稳定性问题归结为不同的氧化还原反应，并为简单起见，将参与反应的 $O_2$ 以 1mol 基准来计算反应的 $\Delta G^{\theta}$，用图线的方式汇集各种氧化物标准生成自由能与温度的函数关系，如图 7.6 所示。

利用氧化物标准生成 $\Delta G^{\theta}-T$ 图(图 7.6)，可以方便地比较各种金属氧化物的热力学稳定性。显然其标准生成 $\Delta G^{\theta}$ 负值越大，该金属氧化物稳定性越高。

例如，从 $\Delta G^{\theta}-T$ 图中可以看到，在整个温度范围内 $TiO_2$ 生成 $\Delta G^{\theta}-T$ 图线处于 MnO 生成 $\Delta G^{\theta}-T$ 图线下方。这意味着 $TiO_2$ 的稳定性大于 MnO，或当金属 Ti 与 MnO 接触时，Ti 可使 MnO 得到还原。如当温度 $T=1000℃$ 时，由 $\Delta G^{\theta}-T$ 图可查得：

$$Ti(s) + O_2(g) = TiO_2(s) \qquad \Delta G_{1000}^{\theta} = -674.11 kJ$$
$$-2MnO(s) = 2Mn(s) + O_2(g) \qquad \Delta G_{1000}^{\theta} = -586.18 kJ$$
$$Ti(s) + 2MnO(s) = 2Mn(s) + TiO_2(s) \qquad \Delta G_{1000}^{\theta} = -87.93 kJ$$

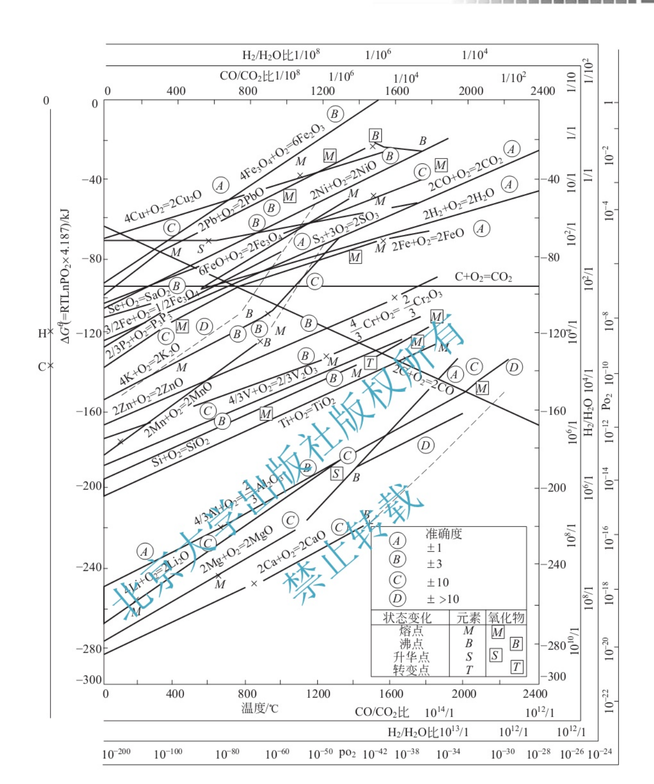



图 7.6 氧化物的标准生成 $\Delta G^{\theta}-T$ 图



此反应的标准自由焓变化为 $\Delta G^{\theta}_{1000}=-87.93\mathrm{kJ}$，故纯金属钛可以还原 MnO。

同理，比较 $TiO_2$ 和 $Al_2O_3$ 标准生成 $\Delta G^{\theta}-T$ 图线的相对位置，可以推得，纯金属钛不能使 $Al_2O_3$ 还原。因为 $Al_2O_3$ 生成 $\Delta G^{\theta}-T$ 图线位于 $TiO_2$ 的生成 $\Delta G^{\theta}-T$ 图线下方。如当温度 $T=1000$℃时，

$$\mathrm{Ti(s)+O_2(g)=TiO_2(s)} \qquad \Delta G^{\theta}_{1000}=-674.11\mathrm{kJ}$$

$$-\frac{4}{3}\mathrm{Al(s)+O_2(g)}=\frac{2}{3}\mathrm{Al_2O_3(s)} \qquad \Delta G^{\theta}_{1000}=-845.77\mathrm{kJ}$$

$$\mathrm{Ti(s)}+\frac{2}{3}\mathrm{Al_2O_3(s)}=\frac{4}{3}\mathrm{Al(s)+TiO_2(s)} \qquad \Delta G^{\theta}_{1000}=171.66\mathrm{kJ}$$

由于 Ti(s)还原 $Al_2O_3$ 反应 $\Delta G^\theta_{1000}=171.66kJ>0$，故该反应不会发生。但其相应的逆反应 $\Delta G^\theta_{1000}=-171.66kJ<0$，这意味着金属 Al 能使 $TiO_2$ 还原为 Ti。因此，在 $T=1000$℃时，$TiO_2$ 的稳定性高于 MnO，但低于 $Al_2O_3$。

由图 7.6 可见，CaO 具有最高的热力学稳定性、其次为 MgO 和 $Al_2O_3$。它们的标准生成的自由能 $\Delta G^\theta$负值都在 1045.8kJ 以上。因此它们也都是耐高温的稳定氧化物。此外，从图中还可看出，CO 具有特殊的 $\Delta G^\theta-T$ 关系，它的热力学稳定性随温度的升高而增加。这说明在足够高的温度下，任何金属氧化物都可被碳 C 还原。

利用氧化物标准生成 $\Delta G^\theta-T$ 图，还可以获得在任一温度下纯金属与其氧化物呈平衡时有关气相的知识。在 $\Delta G^\theta-T$ 图中考虑三种反应类型，如以钛的反应为例，有：

$$Ti(s)+2CO_2(g)=TiO_2(s)+2CO(g) \qquad K=(P_{CO}/P_{CO_2})^2$$

$$Ti(s)+2H_2O(g)=TiO_2(s)+2H_2(g) \qquad K=(P_{H_2}/P_{H_2O})^2$$

$$Ti(s)+O_2(g)=TiO_2(s) \qquad K=1/P_{O_2}$$

上述反应式右端 K 分别为各反应的平衡常数。其 $\frac{P_{CO}}{P_{CO_2}}$，$\frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}}$和$\frac{1}{P_{O_2}}$值可在 $\Delta G^\theta-T$ 图右端和底部$\frac{P_{CO}}{P_{CO_2}}$，$\frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}}$，以及 $P_{O_2}$坐标轴中查出。以反应(3)为例，其方法为：从左端竖线上标有“0”的点作在某温度下钛氧化物的 $\Delta G^\theta$ 值的连线，再延长交于 $P_{O_2}$ 坐标，此交点即为反应(3)氧的平衡分压 $P_{O_2}$。同理，对于反应(2)和反应(1)只需将连线的起点分别从左边竖线上标有“H”和“C”的点作出，延长交于$\frac{P_{CO}}{P_{CO_2}}$和$\frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}}$坐标，即得平衡时$\frac{P_{CO}}{P_{CO_2}}$和$\frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}}$比值。

现假如温度 $T=1600$℃。根据上述方法可查得 $P_{O_2}\approx1.01\times10^{-16}$ Pa，$\frac{P_{CO}}{P_{CO_2}}=4\times10^4$ 以及$\frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}}=10^4$。这些比值表明了反应(1)(2)(3)发生的临界条件，当气氛中氧分压 $P_{O_2}>10^{-16}$ Pa，则表明钛将会被氧化成 $TiO_2$，反之 $TiO_2$ 将被还原。同理，对于含 $H_2O$(g)和 $H_2$(g)或含 CO(g)和 $CO_2$(g)体系，金属 Ti 的氧化或 $TiO_2$ 的还原反应发生与否的判据为：气氛中$\frac{P_{CO}}{P_{CO_2}}>4\times10^4$ 或$\frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}}>10^4$ 时，$TiO_2$ 可被还原成金属钛，反之则被氧化。

金属氧化物高温稳定性所涉及的另一方面内容是氧化物在高温下气相的形成。在硅酸盐工业中的烧结、固相反应、耐火材料的使用，高温氧化物晶须的制造，以及蒸气镀膜和等离子加热材料过程，都不同程度地涉及氧化物的固-气相转化。大量研究表明，在高温过程中和凝聚相平衡的气相组成，往往与在通常温度下的情况不同。随着温度的升高。气相的组成会变得愈加复杂，例如 $Li_2O$ 在高温气化时，其气相的主要成分除 $Li_2O$ 外，还有以 LiO 分子以及原子态 Li 和 O。又如高温下与 $Al_2O_3$ 成平衡的气相组成为 Al、O、$Al_2O$ 和 AlO。显然在这些氧化物的气相里，分子的种类和金属离子的氧化态均比固相复杂得多。表 7-18 列出了一些氧化物在高温下的蒸气压、气相主要成分以及熔点。其高温气相成分一般用光谱或质谱技术加以测定。

表 7-18 一些高温氧化物的蒸气压、熔点和主要气相组成

| 氧化物 | 不同蒸气压(×133Pa)时的温度/K | | | 熔点/℃ | 主要气相组成 |
|---|---|---|---|---|---|
| | $10^{-6}$ | $10^{-3}$ | 1 | | |
| $Li_2O$ | 1175 | 1466 | 1825 | (1700) | Li，O，$Li_2O$，LiO |
| BeO | 1862 | 2300 | 2950 | 2530 | Be，O，BeO，(BeO)n |
| MgO | 1600 | 1968 | 2535 | 2800 | Mg，O，MgO |
| CaO | 1728 | 2148 | 2795 | 2580 | Ca，O |
| $Al_2O_3$ | 1910 | 2339 | 3009 | 2015 | Al，O，$Al_2O$，AlO |
| $La_2O_3$ | 1820 | 2239 | 2754 | 2315 | LaO，O，$O_2$ |
| $TiO_2$ | 1800 | 2203 | 2825 | 1640 | TiO，$TiO_2$，$O_2$ |
| $ZrO_2$ | 2060 | 2512 | (3048) | 2700 | $ZrO_2$ |
| $MoO_2$ | 1368 | 1654 | 2004 | — | $MoO_3$，$MoO_2$，$(MoO_3)_2$ |
| $MoO_3$ | 762 | 878 | 1038 | 795 | $(MoO_3)_3$，$(MoO_3)_4$，$(MoO_3)_5$ |
| $WO_2$ | 1641 | 1954 | (2317) | — | $WO_2$，$WO_3$ |
| $WO_3$ | 1138 | 1409 | (1531) | 1473 | $(WO_3)_3$，$(WO_3)_4$，$(WO_3)_5$ |
| $UO_2$ | 1754 | 2165 | 2786 | 2176 | $UO_2$ |
| FeO | 1314 | 1774 | 2239 | 1420 | Fe，O |



应该指出。在高温下固态物质的气化及其气相组成的复杂性，不仅仅局限于金属氧化物。事实表明，许多金属的碳化物，硼化物和氮化物均有同样的性质。例如，SiC 高温气化时除分解成原子态 Si 和 C 外，尚有 $SiC_2$、$Si_2C$、$Si_2C_3$、和 $Si_4C$ 等分子。

那么为什么在高温过程中固态氧化物会发生气化，并在气相中有这种异常的分子状态稳定存在呢？从热力学角度理解，主要是在通常温度条件下，$\Delta G=\Delta H-T\Delta S$ 式中第一项 $\Delta H$ 的大小对过程的发生与否起决定性作用。但随着温度的升高，$T\Delta S$ 项会变得愈加重要，尤其是固态物质汽化后，其结构熵变 $\Delta S$ 很大。因此在高温时，往往使 $T\Delta S$ 项远超过 $\Delta H$，从而导致氧化物的高温气化和一些异常分子状态在高温下稳定存在的可能。图 7.7 给出了一些气态氧化物生成自由能随温度的变化关系，图中清楚地表明 $Al_2O$、AlO、SiO 及 ZrO 在高温时是稳定的。

利用图 7.7 中气态氧化物生成自由能与温度的关系曲线，可计算高温下与固态氧化物达到平衡的气相中有关氧化物的蒸气压。现以 $SiO_2$ 高温气化为例计算 $T=1800K$ 时 SiO 的蒸气压 $P_{SiO}$：

$$SiO_2(s)=SiO(g)+\frac{1}{2}O_2(g)$$

为此，构制如下反应过程，并利用图 7.7 中数据可容易算得 $SiO_2$ 气化反应标准自由能变化：

$$Si(s)+\frac{1}{2}O_2(g)=SiO\ (s) \qquad \Delta G_1^\theta=-237.47kJ$$

$$-Si(s)+O_2(g)=SiO_2(s) \qquad \Delta G_2^\theta=-569.43kJ$$

$$SiO_2(s)=SiO(s)+\frac{1}{2}O_2(g) \qquad \Delta G_3^\theta=\Delta G_1^\theta-\Delta G_2^\theta=334.96kJ$$

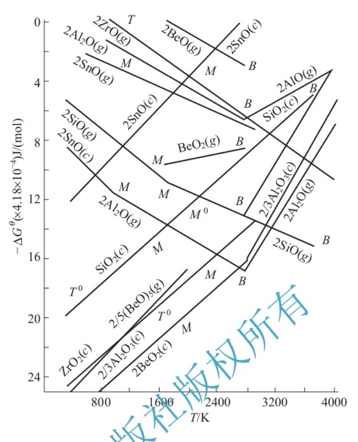


图 7.7　气态氧化物的生成自由能(以 mol $O_2$ 计算)

c—凝聚相(液或固)；g—气相；B—金属的沸点；

M，$M^0$—金属及氧化物的熔点；T，$T^0$—金属及氧化物的转变点



因反应 $\Delta G^\theta = -RT\ln K_P = -RT\ln(P_{SiO}\cdot P_{O_2}^{1/2})$

并考虑在中性条件下 $P_{SiO}=2P_{O_2}$

所以有：

$$P_{SiO}=\exp\left\{\frac{2\ln\sqrt{2}}{3}\left(1-\frac{\Delta G_3^\theta}{RT\ln\sqrt{2}}\right)\right\}$$

代入 $\Delta G_3^\theta$ 数值得 T＝1800K 时，气相分压为：

$$P_{SiO}=4.2\times10^{-2}\,\text{Pa}$$

### 7.4.6　碳与氧化物的反应

在冶金工业中，常用含碳的耐火材料作为熔炼金属的容器。例如，炼钢的氧气顶吹转炉与电炉炼钢就是采用含碳碱性耐火材料作炉衬。此外，在冶金中还常用碳或 CO 作为还原剂来提取金属，这些都涉及碳与有关氧化物之间的反应问题。

固体碳与氧化物(MO)之间可能发生如下反应：

$$MO+C=M+CO \tag{1}$$

$$2MO+C=2M+CO_2 \tag{2}$$

$$C+CO_2=2CO \tag{3}$$

$$MO+CO=M+CO_2 \tag{4}$$

一般说来，当平衡体系由 $n$ 个元素构成，共形成 $m$ 个组分时，则此体系内只有 $m-n$ 个独立反应。例如上面所列的 C－M－O 体系中，其中 $n=3$(即 C、M、O)，$m=5$(即 C、CO、

$CO_2$、M、MO)。故独立反应数为 $m-n=2$，即在上列四个反应中，只有两个反应是独立的，其他反应可由独立反应相加减而求得。在此体系中常取反应(3)与(4)作为独立反应。由反应(3)+(4)和反应(3)+2(4)，即可求得反应(1)和(2)。反应(3)又名"碳的气化"反应，已有很可靠的热力学平衡数据，其反应热 $\Delta H_{(3)}=171.54\text{kJ/mol}$。

对于热力学稳定性大的氧化物，反应(4)一般为吸热反应。对于热力学稳定性小的氧化物，一般为放热反应。但不管是吸热或放热，反应(4)的 $\Delta H_{(4)}$ 的绝对值一般都小于 171.54kJ/mol。故反应(1)的 $\Delta H_{(1)}$ 总是正值，即一般总是吸热的。

由于该体系是4个相、3个组分，根据相律，体系的自由度应为1。故当压力一定时，体系的平衡温度与气相组成皆为一定值。反应(3)与(4)的平衡气相组成与温度的关系曲线，如图7.8所示。

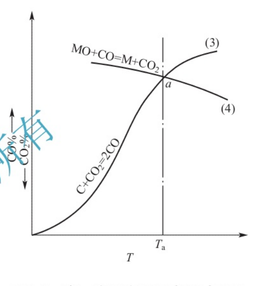



图7.8 在一定压力下反应(3)与(4)的平衡气相组成与温度的关系

由于反应(3)在反应前后气体摩尔数发生改变，而反应(4)没有改变。因此，总压力对曲线(3)的位置有影响，而对曲线(4)的位置没有影响。当压力一定时，二曲线的交点 $a$ 即为一固定点。交点 $a$ 表明：在一定的压力下，只有在 $T_a$ 温度时，反应(3)与(4)才可能同时处于平衡，即MO、M、C、CO、$CO_2$ 才能同时平衡共存。在 $T_a$ 以外任何温度都是不能同时平衡共存的，不是碳消失，就是MO或M消失。

当温度高于 $T_a$ 时，只要有过剩的碳存在(即反应后固体碳仍有剩余)，则不管最初气相组成相当于图形上哪一点，最后气相组成总是力图到达曲线(3)上，即满足碳的气化反应平衡，并位于曲线(4)上面的一段曲线(3)上，即气相中CO的含量总是大于反应(4)平衡时的CO含量，因此MO都将被还原成M。即反应将按 $MO+CO \rightarrow M+CO_2$ 方向进行。故当温度大于 $T_a$ 时，只有 $M$ 能稳定存在。

当温度低于 $T_a$ 时，只要有过剩碳存在，同样不管最初气相组成如何，最后气相组成也要力图到达曲线(3)上。而在此种情况下，曲线(3)是在曲线(4)之下，即气相中CO的含量总是比反应(4)平衡时为低；或者说气相中 $CO_2$ 的含量总是比反应(4)平衡时为高。因此反应将按照 $MO+CO_2 \rightarrow M+CO$ 方向进行。故在此条件下，如将M放入，M将氧化成MO。因此当温度小于 $T_a$ 时，只有MO能稳定存在。

由上讨论可知。$T_a$ 是在一定压力下，固体碳与氧化物反应应的开始温度(或开始还原温度)。它随氧化物与压力不同而异。氧化物愈稳定，开始反应温度愈高；压力愈大，开始反应温度也愈高。在总压 $P=P_{CO}+P_{CO_2}=1\times10^5\text{Pa}$ 时，对FeO而言，$T_a\approx700℃$；对 $Cr_2O_3$ 约为1230℃；MnO为1420℃；$SiO_2$ 为1640℃；$TiO_2$ 为1720℃；$Al_2O_3$ 为2050℃。

对于热力学稳定性大的、难还原的氧化物，如MnO、$SiO_2$、$Al_2O_3$ 等，与固体碳反应的开始温度都在1000℃以上，根据反应 $C+CO_2=2CO$ 的特性，此时CO含量几乎为100%。因此对于这类氧化物将发生上述反应(1)。

对于稳定性小、易还原的氧化物，如 $Cu_2O$、NiO等，由于与固体碳开始反应的温度都低，根据碳的气化反应特性，其气相中 $CO_2$ 含量几乎为100%。因此对这类氧化物将发生上述反应(2)。

对于稳定性接近于FeO的氧化物，由于与固体碳开始反应的温度都在400～1000℃之

间，平衡气相中既有CO，又有$CO_2$，因而就不能简单地写成反应(1)或(2)了。

对于难还原的氧化物，与固体碳反应的开始温度，还可以根据CO与MO的标准生成自由能求得。

**【例7-4】** 求在$1\times10^5$Pa下，碳与$SiO_2$的开始反应温度($T_S$)。由热力学数据手册查得：

$$2C+O_2=2CO(g) \qquad \Delta G^\theta=-55600-40.1T$$

$$-\quad Si(s)+O_2=SiO_2(s) \qquad \Delta G^\theta=-226500+47.57T$$

$$SiO_2(s)+2C=Si(s)+2CO \qquad \Delta G^\theta=170900-87.6T$$

令

$$\Delta G^\theta=170900-87.6T=0$$

$$T\approx1950K(1677℃)$$

由于上面是根据标准生成自由能$\Delta G^\theta=0$计算的，因此计算出的开始反应温度的条件是指固体与液体处于纯粹状态，而CO为$1\times10^5$Pa。此$T_S$即相当图7.6中CO和$SiO_2$的$\Delta G^\theta-T$的关系曲线的交点温度。

由CO和MO的$\Delta G^\theta$与温度的关系曲线的交点来求开始反应温度的方法，对于FeO这样一类的氧化物是不合适的。因为这类氧化物与碳反应时平衡气相中不仅有CO，也有$CO_2$。

若$P_{CO}\neq1\times10^5$Pa，则需在$\Delta G^\theta$中加入一项$RT\ln P_{CO}$，然后再令其等于零，即可求得在此条件下的开始反应温度。

**【例7-5】** 求在$1\times10^4$Pa下，碳与$SiO_2$的开始反应温度。

解：

$$SiO_2(s)+2C=Si(s)+2CO(1\times10^5Pa) \qquad \Delta G^\theta=170900-87.6T$$

$$+\quad CO(1\times10^5Pa)=CO(1\times10^4Pa) \qquad \Delta G'=RT\ln0.1$$

$$SiO_2+2C=Si(s)+2CO(1\times10^4Pa) \qquad \Delta G=170900-96.71T$$

令$\Delta G=0$，得$T_K=1767K(1494℃)$。

由此可见，减少压力，碳与$SiO_2$的开始反应温度将降低。也就是说压力减少，碳的还原能力会增加。反之，如果增大压力，则开始反应温度将升高。

**【例7-6】** 如果碳与$SiO_2$反应生成的Si溶于金属铁中，其浓度为20%Si，求开始反应温度?

解：此时反应式为：

$$SiO_2(s)+2C=Si+2CO(1\times10^5Pa)$$

从式

$$SiO_2(s)+2C=Si(s)+2CO \quad \Delta G^\theta=170900-87.6T$$

与

$$Si(s)=[Si] \quad \Delta G'=RT\ln a_{[si]}$$

相加得：

$$SiO_2(s)+2C=[Si]+2CO \quad \Delta G=170900-87.6T+RT\ln a_{[si]}$$

在上述浓度下，铁中Si的浓度$N_{si}=0.333$，此时Si的活度系数$\gamma_{Si}=0.017$，

$$a_{[si]}=0.017\times0.333=0.00565$$

代入$a_{[si]}$值，令$\Delta G=0$，求得开始反应温度为：$T=1755K(1482℃)$。

由此可得，若还原出来的元素形成溶液时，将有利于该氧化物的还原。因此，高炉炉腰以下部位，采用含游离$SiO_2$的耐火材料作炉衬是不合适的。

### 7.4.7 含碳耐火材料热力学

含碳耐火材料不烧MgO-C和MgO-CaO-C砖广泛用于炼钢炉与炉外精炼设备，不烧的与烧成的$Al_2O_3$-C和$Al_2O_3$-SiC-C材料广泛用于铁水预处理容器，出铁钩、滑动水口，连续铸钢浸入式水口与保护管，使用效果甚好。

含碳耐火材料存在的弱点是碳易被氧化和强度低，因此常加入一些添加剂来抑制碳的氧

化与提高制品的强度。

下面以镁炭砖(MgO－C砖)为例对含碳耐火材料的热力学行为进行分析。

在高温下，MgO－C内可能发生下列反应：

$$2MgO(s)=2Mg(g)+O_2(g) \tag{1}$$

$$2C(s)+O_2=2CO(g) \tag{2}$$

$$MgO(s)+C(s)=Mg(g)+CO(g) \tag{3}$$

此体系中有3个元素(C、Mg、O)，形成5个物种(C、CO、$O_2$、Mg、MgO)体系中，独立反应数应为5－3＝2，即上列3个反应中只有两个反应是独立的。就是说只能利用两个反应的平衡数据作为计算依据，反应(1～3)的热力学方程式如下：

$$\Delta G_1^\theta=1428840-387.44T(\mathrm{J/mol}) \quad K_1^\theta=\left(\frac{p_{Mg}}{p^\theta}\right)^2\cdot\left(\frac{p_{O_2}}{p^\theta}\right)$$

$$\Delta G_2^\theta=-232630-167.78T(\mathrm{J/mol}) \quad K_2^\theta=\left(\frac{p_{CO}}{p^\theta}\right)^2\Big/\left(\frac{p_{O_2}}{p^\theta}\right)$$

$$\Delta G_3^\theta=600020-279.49T(\mathrm{J/mol}) \quad K_3^\theta=\left(\frac{p_{Mg}}{p^\theta}\right)\cdot\left(\frac{p_{CO}}{p^\theta}\right)$$

令$\Delta G^\theta=0$，MgO与C开始的温度约为1873K，得：

$$\left(\frac{p_{O_2}}{p^\theta}\right)\cdot\left(\frac{p_{Mg}}{p^\theta}\right)^2=2.45\times10^{-20}$$

$$\left(\frac{p_{Mg}}{p^\theta}\right)\cdot\left(\frac{p_{CO}}{p^\theta}\right)=6.76\times10^{-3}$$

此方程组中含有三个未知数，还需要一个条件或方程式才能解出。

(1) 设镁炭砖为一封闭体系，由于碳过剩，氧压很小，与$P_{CO}$或$P_{Mg}$相比可忽略不计。因此由反应式(1)产生的Mg可不考虑，而Mg与CO气体几乎都是通过反应式(3)产生的，有反应式(3)可得：$P_{Mg}=P_{CO}$

代入$K_3^\theta$方程得：$\left(\frac{p_{Mg}}{p^\theta}\right)=\left(\frac{p_{CO}}{p^\theta}\right)=8.16\times10^{-2}$

$$P_{Mg}=P_{CO}=8.16\times10^{-2}\times101.325=8.33\mathrm{kPa}$$

代入$K_1^\theta$方程得：

$$P_{O_2}=3.71\times10^{-16}\mathrm{kPa}$$

(2) 设镁炭砖含碳层为敞开体系，在氧气转炉炼钢过程中，气氛中的CO压力是接近大气压的，因此镁炭砖含碳层CO的压力为：

$$\frac{p_{CO}}{p^\theta}=1$$

$T=1873K$时， $K_2^\theta=\left(\frac{p_{CO}}{p^\theta}\right)^2\Big/\left(\frac{p_{O_2}}{p^\theta}\right)=1.78\times10^{15}$

将$\frac{p_{CO}}{p^\theta}=1$代入上式得，

$$\frac{p_{O_2}}{p^\theta}=5.6\times10^{-16} \quad P_{O_2}=5.7\times10^{-14}\mathrm{kPa}$$

再将$\frac{p_{O_2}}{p^\theta}$值代入$K_1^\theta$方程，即$K_1^\theta=\left(\frac{p_{Mg}}{p^\theta}\right)^2\cdot\left(\frac{p_{O_2}}{p^\theta}\right)=2.45\times10^{-20}$

得： $\left(\frac{p_{Mg}}{p^{\theta}}\right)^2=\frac{2.45\times10^{-20}}{5.6\times10^{-16}}=4.3\times10^{-5}$　$P_{Mg}=0.67kPa$

转炉炼钢温度均高于 1600℃，由此推知在转炉炉衬砖（镁-碳砖，沥青结合的镁砂砖或烧成油浸砖）的热面（工作面）附近，砖中的碳将与方镁石发生化学反应。在炼钢温度下金属 Mg 处于气态，又不溶于钢液中，因此 Mg 蒸气一经逸出即会再被氧化成 MgO。

### 7.4.8　非氧化物无机非金属材料热力学

非氧化物无机非金属材料主要有碳化物、氮化物、氮氧化物、硼化物等，如 SiC、$Si_3N_4$、$Si_2N_2O$、Sialon（赛隆）、AlN、AlON（阿隆）、MgAlON（镁阿隆）、BN、$ZrB_2$、$TiB_2$ 与 $MoSi_2$ 等。

非氧化物无机非金属材料的突出特点是，对熔渣和金属熔体的润湿性差，抗熔体渗透性、侵蚀性较好，线膨胀系数不大、导热性较好、抗热振性好，所以常用作特殊耐火材料。但其最大弱点是抗氧化性欠佳，不适宜于在大气中或氧化性气氛中较长时间使用；多用于惰性气氛或非氧化性气氛（如高炉、铝电解槽及锌蒸馏塔），或使用于要求时间不甚长、易更换、但又十分关键的部位，如浇钢系统中滑动水口的滑板、连续铸钢中的浸入式水口或水平连铸中的连接环等。

1. 非氧化物无机非金属材料标准生成吉布斯自由能及其合成热力学

一些非氧化物无机非金属材料的标准生成吉布斯自由能与温度的关系见表 7－19。



**表 7－19　一些非氧化物无机非金属材料的标准生成吉布斯自由能 $\Delta_f G^{\theta}$ 与温度的关系**

| 非氧化物生成反应 | $\Delta_f G^{\theta}$ 与 $T$ 的关系式（J/mol） |
|---|---|
| $4Al(l)+3C(s)=Al_4C_3(s)$ | $\Delta_f G^{\theta}=-266520+96.23T$ |
| $Al(l)+0.5N_2(g)=AlN(s)$ | $\Delta_f G^{\theta}=-326477+116.4T$ |
| $23Al(l)+13.5O_2(g)+2.5N_2(g)=Al_{23}O_{27}N_5(s)$ | $\Delta_f G^{\theta}=-16467302+3324.11T$ |
| $4B(s)+C(s)=B_4C(s)$ | $\Delta_f G^{\theta}=-41500+5.56T$ |
| $B(s)+0.5N_2(g)=BN(s)$ | $\Delta_f G^{\theta}=-253969+91.42T$ |
| $Ce(l)+0.5S_2(g)=CeS(s)$ | $\Delta_f G^{\theta}=-534900+90.96T$ |
| $Si(s)+C(s)=SiC(s)$ | $\Delta_f G^{\theta}=-63764+7.15T$ |
| $Si(l)+C(s)=SiC(s)$ | $\Delta_f G^{\theta}=-114400+37.2T$ |
| $3Si(s)+2N_2(g)=Si_3N_4(s)$ | $\Delta_f G^{\theta}=-722836+315.01T$ |
| $3Si(l)+2N_2(g)=Si_3N_4(s)$ | $\Delta_f G^{\theta}=-874456+405.01T$ |
| $2Si(l)+N_2(g)+0.5O_2(g)=Si_2N_2O(s)$ | $\Delta_f G^{\theta}=-951651+290.57T$ |
| $4Si(l)+2Al(l)+3N_2(g)+O_2(g)=Si_4Al_2O_2N_6(s)(Z=2)$ | $\Delta_f G^{\theta}=-2598080+868.1T$ |
| $3Si(l)+3Al(l)+2.5N_2(g)+1.5O_2(g)=Si_3Al_3O_3N_5(s)(Z=3)$ | $\Delta_f G^{\theta}=-2967720+862.65T$ |
| $Ti(s)+2B(s)=TiB_2(s)$ | $\Delta_f G^{\theta}=-284500+20.5T$ |
| $Ti(s)+0.5N_2(s)=TiN(s)$ | $\Delta_f G^{\theta}=-336300+93.26T$ |
| $Zr(s)+2B(s)=ZrB_2(s)$ | $\Delta_f G^{\theta}=-32800+23.4T$ |
| $Zr(s)+C(s)=ZrC(s)$ | $\Delta_f G^{\theta}=-196650+9.2T$ |
| $Mo(s)+2Si(s)=MoSi_2(s)$ | $\Delta_f G^{\theta}=-132600+2.8T$ |

由表 7-14 所列 $\Delta G^{\theta}$ 与温度的关系式可绘制出由单质与 1mo1$N_2$ 或 1mo1C 或 1mol B 或 1mo1Si 等生成非氧化物的标准吉布斯自由能与温度的关系图，如图 7.9 所示。

非氧化物时的标准吉布斯自由能与温度的关系。

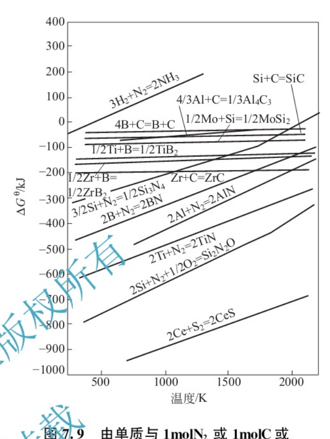



**图 7.9 由单质与 1mol$N_2$ 或 1molC 或 1molB 或 1molSi 生成非氧化时的标准吉布斯自由能与温度的关系**

一般来说 Al、B、Si、Ti 及 Zr 等金属元素，其与氧生成氧化物的吉布斯自由能都小于(或者说亲和力都大于)其与氮或碳等生成氮化物或碳化物的吉布斯自由能(亲和力)；而且碳化物或硼化物中的碳或硼都易氧化为 CO、$CO_2$ 或 $B_2O_3$ 等。因此，氮化物、碳化物以及硼化物等的抗氧化性都不如耐火氧化物。

$$4AlN + 3O_2 = 2Al_2O_3 + 2N_2$$

$$Si_3N_4 + 3O_2 = 3SiO_2 + 2N_2$$

$$2BN + 1.5O_2 = B_2O_3 + N_2$$

$$ZrB_2 + 2.5O_2 = ZrO_2 + B_2O_3$$

$$SiC + 1.5O_2 = SiO_2 + CO$$

下面介绍一些适合于合成非氧化物原料方法的热力学。

(1) 单质之间直接反应合成。

例如：$3Si(s) + 2N_2(g) = Si_3N_4(s)$

在非标准态的生产条件下，由化学反应等温方程式：

$$\Delta G = \Delta G^{\theta} + RT\ln J = -722836 + 315.01T - RT\ln\left(\frac{p'_{N_2}}{p^{\theta}}\right)^2$$

可计算出在温度 T 与 $N_2$ 气压力为 $p_{N_2}$ 时的 $\Delta G$ 值，从而判断合成反应能否进行。

又如：$2Al(l) + N_2(g) = 2AlN(s)$

其非标态时的吉布斯自由能变化为

$$\Delta G = \Delta G^{\theta} + RT\ln J = -652954 + 232.8T - RT\ln\left(\frac{p'_{N_2}}{p^{\theta}}\right)^2$$

(2) 用碳还原氧化物。

例如：$SiO_2(s) + 3C(s) = SiC(s) + 2CO(g)\ \Delta G^{\theta} = 603150 + 331.98T$ (J/mol)

$$\Delta G = \Delta G^{\theta} + RT\ln J = 603150 - 331.98T + RT\ln\left(\frac{p'_{CO}}{p^{\theta}}\right)^2$$

随 CO 压力的降低将有利于产物 SiC 的生成。

(3) 碳(或铝)热还原氮化法。$Si_3N_4$、BN、AlN、TiN 以及 SiAlON、AlON 与 MgAlON 常采用此法，是一种耦合反应。$SiO_2$、$B_2O_3$、$Al_2O_3$、或 $TiO_2$ 与 $N_2$ 的反应，其 $\Delta G>0$，不能自发生成 $Si_3N_4$、BN、AlN、TiN 等。即反应：

$$2MO + N_2 = 2MN + O_2,\quad \Delta G_1 > 0 \qquad (1)$$

但当有碳存在时，由于碳与上反应产物 $O_2$ 发生反应：

$$2C+O_2=2CO, \quad \Delta G_2 \ll 0 \tag{2}$$

反应式(1)和(2)的总反应为：

$$2MO(s或l)+2C(s)+N_2(g)=2MN(s)+2CO(g) \tag{3}$$

$$\Delta G_3=\Delta G_1+\Delta G_2<0$$

因而总反应式(3)可自发进行，所以用碳热还原氮化法可制取各种氮化物。

根据反应式(3)，组元数为 5－1＝4，相数为 4，由相律知此类反应体系的自由度为：$f=C-p+2=2$。因此，当此类反应体系的温度与总压一定时，体系的热力学状态或热力学性质就一定了。

例如：
$$Al_2O_3(s)+3C(s)+N_2(g)=2AlN(s)+3CO(g) \tag{4}$$

在密闭容器内，于 1723K 至 1899K 的平衡气相中 $N_2$ 与 CO 组成算出反应式(4)的平衡常数 $K_4^\theta$：

$$K_4^\theta=\frac{\left(\frac{p_{CO}}{p^\theta}\right)^3}{\left(\frac{p_{N_2}}{p^\theta}\right)}$$

由 $\Delta G_4^\theta=-RT\ln K_4^\theta$，可求得：

$$\Delta G_4^\theta=711200-353.4T(J/mol)$$

在给定条件下，由化学反应等温方程式可求得：

$$\Delta G_4=\Delta G_4^\theta+RT\ln J_4=711200-353.4T+19.15\left[3\lg\left(\frac{p'_{CO}}{p^\theta}\right)-\lg\left(\frac{p'_{N_2}}{p^\theta}\right)\right]$$

类似的还可以用碳热还原法生产 $Si_3N_4$ 与 β′-Sialon。另外，还可用铝代替碳，由铝热还原氮化法生产 AlON 与 MgAlON。

(4) 氢还原氮化法。$NH_3$ 在常压下加热分解出 $H_2$ 与 $N_2$，尿素 [$CO(NH_2)_2$] 在常压下加热分解出 $NH_3$，因此也可用来产生 $H_2$ 与 $N_2$。$H_2$ 可将金属氧化物还原为金属，$N_2$ 可将金属氮化为氮化物。例如：

$$B_2O_3(l)+2NH_3(g)=2BN(s)+3H_2O(g) \tag{5}$$

由 $B_2O_3(l)$、$NH_3(g)$、$BN(s)$与 $H_2O(g)$的标准生成吉布斯自由能：

$$2B(s)+1.5O_2(g)=B_2O_3(l) \quad \Delta_f G^\theta_{B_2O_3}=-1228800+210.04T$$

$$0.5N_2(g)+1.5H_2(g)=NH_3(g) \quad \Delta_f G^\theta_{NH_3}=-53720+116.52T$$

$$H_2(g)+0.5O_2(g)=H_2O(g) \quad \Delta_f G^\theta_{H_2O}=-247500+55.86T$$

$$B(s)+0.5N_2(g)=BN(s) \quad \Delta_f G^\theta_{BN}=-256939+91.42T$$

可求得反应式(5)的标准吉布斯自由能变化：

$$\Delta G_5^\theta=2(\Delta_f G^\theta_{BN})+3(\Delta_f G^\theta_{H_2O})-2(\Delta_f G^\theta_{NH_3})-\Delta_f G^\theta_{B_2O_3}$$

$$\Delta G_5^\theta=85801-92.66T(J/mol)$$

在标准条件下，其开始反应温度为：

当 $T>926K$ 时，$\Delta G<0$，反应式(5)就可能进行。

$$T_s = \frac{85801}{92.66} = 926\text{K}$$

在其他给定条件下：

$$\Delta G_5 = \Delta G_5^\theta + RT\ln J_6 = 85801 - 92.66T + 3RT\ln\left(\frac{p'_{H_2O}}{p^\theta}\right) - 2\ln\left(\frac{p'_{NH_3}}{p^\theta}\right)$$

2. 塞隆(Sialon)及其复合材料热力学

Sialon 主要是 β′-Sialon 与 o′-Sialon，处于 $SiO_2$-$Si_3N_4$-AlN-$Al_2O_3$ 交互系中，β′-Sialon 仅存在于 $Si_3N_4$-$Al_2O_3$-AlN 连线上，其分子式为：$Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}$，$z$ 值在 0～4.2。o′-Sialon 是 $Si_2N_2O$ 与 $Al_2O_3$ 的固溶体，分子式为：$Si_{2-x}Al_xO_{1-x}N_{2-x}$，$x$ 值在 0 至 0.2～0.3。o′-Sialon 的标准生成吉布斯自由能尚未见报道，其值只能近似估算。下面以 β′-Sialon 为例，讨论其合成热力学。

Si 和 Al 是地球矿物中最丰富的元素，氧和氮又是组成大气的两种主要成分。因此制作 Sialon 的原料极为丰富。近年来，为了降低 Sialon 材料的成本，扩大 Sialon 的应用领域，不断探索了由天然矿物原料如熟土类(叶蜡石、高岭土)、硅线石族(砖线石、红柱石、蓝晶石)、莫来石以及由硅石与 $Al_2O_3$、采用碳热或铝热还原氮化法制备 β′-Sialon。其反应如下：

$$Al_2O_3 \cdot 4SiO_2(\text{叶蜡石}) + 9C + 3N_2 \rightarrow Si_4Al_2O_2N_6(z=2) + 9CO \tag{1}$$

$$3(Al_2O_3 \cdot 2SiO_2)(\text{高岭土}) + 15C + 5N_2 \rightarrow 2Si_3Al_3O_3N_5(z=3) + 15CO \tag{2}$$

$$3(Al_2O_3 \cdot SiO_2)(\text{硅线石族}) + 6C + 2N_2 \rightarrow Si_2Al_4O_4N_4(z=4) + 6CO \tag{3}$$

$$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2(\text{莫来石}) + 6C + 4SiC + 5N_2 \rightarrow 2Si_3Al_3O_3N_5(z=3) + 7CO \tag{4}$$

$$2SiO_2 + 4Al + 2N_2 \rightarrow Si_2Al_4O_4N_4 \quad (z=4) \tag{5}$$

$$\frac{2}{3}Al_2O_3 + 4Si + \frac{2}{3}Al + 3N_2 \rightarrow Si_4Al_2O_2N_6 \quad (z=2) \tag{6}$$

$$Al_2O_3 + 3Si + Al + 2.5N_2 \rightarrow Si_3Al_3O_3N_5 \quad (z=3) \tag{7}$$

以反应式(4)与式(6)为例，从已有的热力学数据通过计算来探讨是否能生成 β′-Sialon。

例如反应式(6)：

$$\frac{2}{3}Al_2O_3 + 4Si + \frac{2}{3}Al + 3N_2 \rightarrow Si_4Al_2O_2N_6$$

**【例 7-7】** 反应式(6)可以从 $Si_4Al_2O_2N_6$ 与 $Al_2O_3$ 的标准生成反应的吉布斯自由能变化：

$$4Si(s) + 2Al(l) + 3N_2(g) + O_2(g) = Si_4Al_2O_2N_6 \quad (z=2)$$

$$\Delta_f G^\theta_{Si_4Al_2O_2N_6} = -2397240 + 748.9T$$

$$2Al(l) + 1.5O_2(g) = Al_2O_3(s)$$

$$\Delta_f G^\theta_{Al_2O_3} = -1682900 + 323.24T$$

求得反应式(6)的标准吉布斯自由能变化为：

$$\Delta G_6^\theta = \Delta_f G^\theta_{Si_4Al_2O_2N_6} - \frac{2}{3}\Delta_f G^\theta_{Al_2O_3} = -1275307 + 533.4T$$

由化学等温方程式可以求得反应式(6)在某一指定条件下的吉布斯自由能变化：

$$\Delta G_6 = \Delta G_6^\theta + RT\ln\frac{1}{\left(\frac{p'_{N_2}}{p^\theta}\right)^3}$$

$$=-1275307+533.4T-3RT\ln\frac{p'_{N_2}}{p^\theta}$$

当 $T=1673K$，$p'_{N_2}=101.325kPa$，$p^\theta=101.325kPa$，$\frac{p'_{N_2}}{p^\theta}=1$ 时

$$\Delta G_6=-1275307+533.4\times1673=-382912J/mol<0$$

从上面计算结果说明，反应式(6)在1400℃与 $N_2$ 气压力为101.325kPa(1atm)下，是能够由 $Al_2O_3$、Si及Al粉自发生成β′-Sialon的。

**【例7-8】** 再如反应式(4)莫来石制备β′-Sialon($z=3$)

标准吉布斯自由能变化 $\Delta G_4^\theta$，可由下列生成反应的热力学数据：

$$3Si(l)+3Al(l)+2.5N_2(g)+1.5O_2(g)=Si_3Al_3O_3N_5(s)\quad \Delta_f G^\theta_{Si_3Al_3O_3N_5}=-2967720+862.65T$$

$$2Al(l)+1.5O_2(g)=Al_2O_3(s)\quad \Delta_f G^\theta_{Al_2O_3}=-1682900+323.24T$$

$$Si(l)+O_2(g)=SiO_2(s)\quad \Delta_f G^\theta_{SiO_2}=-946350+197.64T$$

$$C(s)+0.5O_2(g)=CO(s)\quad \Delta_f G^\theta_{CO}=-114400-85.77T$$

$$3Al_2O_3(s)+2SiO_2(s)=3Al_2O_3\cdot2SiO_2(s)\quad \Delta_f G^\theta_{A_3S_2}=8600-17.41T$$

求得：

$$\Delta G_6^\theta=654160-371.44T(J/mol)$$

在给定条件下：

$$\Delta G_4=\Delta G_4^\theta+RT\ln J_4=654160-371.44T+RT\left[7\ln\left(\frac{p'_{CO}}{p^\theta}\right)-5\ln\left(\frac{p'_{N_2}}{p^\theta}\right)\right]$$

当 $T=1673K$，$\frac{p'_{CO}}{p^\theta}=0.5$，$\frac{p'_{N_2}}{p^\theta}=1$ 时，

$$\Delta G_4=654160-371.44\times1673+7\times8.314\times1673\ln0.5=-34747J/mol<0$$

以上计算结果表明，在一定的条件下，可以利用反应式(4)制备 $z=3$ 的β′-Sialon。从 $\Delta G_6^\theta$ 与T的关系式可看出，随温度的提高，有利于反应式(4)向右进行。例如，当 $T=1800K$，$\frac{p_{CO}}{p^\theta}=0.5$，$\frac{p_{N_2}}{p^\theta}=1$ 时，$\Delta G_6=-87043J/mol<0$，即反应式(4)向右进行的热力学趋势增大。

3. 阿隆(AlON)与镁阿隆(MgAlON)材料热力学

AlON为一固溶体，是一非化学计量物质，溶液中的组成是变化的。为了方便，选用 $Al_{23}O_{27}N_5$ 来代表AlON固溶体，生成反应见表7-19。

MgAlON是AlON与MgO的固溶体，尖晶石结构。MgAlON的标准生成吉布斯自由能目前还未见到报道，其值可进行估算。

由AlON与MgO形成MgAlON固溶体是一自发过程，其标准溶解吉布斯自由能($\Delta G_{ss}^\theta$)应为一负值。设0.9molAlON与0.1molMgO形成MgAlON固溶体为一理想溶液，则反应如下：

$0.9(Al_{23}O_{27}N_5)+0.1MgO=MgAlON$ 固溶体的标准吉布斯自由能变化为：

$$\Delta G_{ss}^\theta=RT(0.9\ln0.9+0.1\ln0.1)=-2.7T$$

已知：

$$23Al(l)+13.5O_2(g)+2.5N_2(g)=Al_{23}O_{27}N_5(s)\quad \Delta_f G^\theta_{AlON}=-16467302+3324.11T$$

$$Mg(g)+0.5O_2(g)=MgO(s)\quad \Delta_f G^\theta_{MgO}=-714420+193.72T$$

由此可求得从单质生成 MgAlON 反应：

$$0.9[23Al(l)+13.5O_2(g)+2.5N_2(g)]+0.1[Mg(g)+0.5O_2(g)]=MgAlONss$$

即：

$$20.7Al(l)+12.2O_2(g)+2.25N_2(g)+0.1Mg(g)=MgAlONss(\text{即 } Mg_{0.1}Al_{20.7}O_{24.4}N_{4.5})$$

$$\begin{aligned}\Delta_f G^{\theta}_{MgAlON} &= 0.9(\Delta_f G^{\theta}_{AlON})+0.1(\Delta_f G^{\theta}_{MgO})+\Delta G^{\theta}_{ss}\\ &= 0.9(-16467302+3324.11T)+0.1(-714420+193.72T)+(-2.7T)\\ &= -14892014+3008.37T,\ J/mol\end{aligned}$$

利用以上一些热力学基本数据，可进行一些实际意义的热力学计算。举例如下：

**【例 7-9】** 用 Al 热还原氮化法，通过反应

$$0.9[5Al(l)+9Al_2O_3(s)+2.5N_2(g)]+0.1MgO(s)=MgAlONss$$

在 1500℃与 $N_2$ 气压力为 101.325kPa 下能否制取 MgAlON?

解：由 MgAlON、$Al_2O_3$ 与 MgO 的标准生成吉布斯自由能，可以求得上反应的标准吉布斯自由能变化：

$$\begin{aligned}\Delta G^{\theta} &= \Delta_f G^{\theta}_{MgAlON}-8.1\Delta_f G^{\theta}_{Al_2O_3}-0.1\Delta_f G^{\theta}_{MgO}\\ &= (-14892014+3008.37T)-8.1(-1682900+323.24T)\\ &\quad -0.1(-714420+193.72T)\\ &= -1189082+370.75T,\ J/mol\end{aligned}$$

在非标准条件下，由化学反应等温方程式：

$$\Delta G=\Delta G^{\theta}+RT\ln J=-1189082+370.75T-2.25RT\ln\left(\frac{p'_{N_2}}{p^{\theta}}\right)$$

当 $T=1773K$，$\dfrac{p'_{N_2}}{p^{\theta}}=1$ 时，$\Delta G=-1189082+370.75\times1773=-531732J/mol<0$，即在 1500℃与 $N_2$ 气压力为 101.325kPa 下，用 Al 热还原氮化法可通过上式制取 MgAlON。

**【例 7-10】** 以镁铝尖晶石 $MgO\cdot Al_2O_3$ 代替【例 7-9】中的 MgO，通过反应：

$$4.5Al(l)+8.0Al_2O_3(s)+2.5N_2(g)+0.1MgO\cdot Al_2O_3(s)=MgAlONss$$

在 1500℃与 $N_2$ 气压力为 101.325kPa 下能否制取 MgAlON?

解：由单质生成 $MgO\cdot Al_2O_3$ 的标准吉布斯自由能可见下式：

$$Mg(g)+0.5O_2(g)=MgO(s)\quad \Delta_f G^{\theta}_{MgO}=-714420+193.72T$$

$$2Al(l)+1.5O_2(g)=Al_2O_3(s)\quad \Delta_f G^{\theta}_{Al_2O_3}=-1682900+323.24T$$

$$Al_2O_3(s)+MgO(s)=MgO\cdot Al_2O_3(s)\quad \Delta G^{\theta}_{MA}=-23640-5.91T$$

求得：

$$Mg(g)+2Al(l)+2O_2(g)=MgO\cdot Al_2O_3(s)$$

$$\Delta_f G^{\theta}_{MA}=\Delta_f G^{\theta}_{MgO}+\Delta_f G^{\theta}_{Al_2O_3}+\Delta G^{\theta}_{AM}=-2420924+511.05T,\ J/mol$$

题中反应式的标准吉布斯自由能变化为：

$$\begin{aligned}\Delta G^{\theta} &= \Delta_f G^{\theta}_{MgAlON}-8.0\Delta_f G^{\theta}_{Al_2O_3}-0.1\Delta_f G^{\theta}_{MgO\cdot Al_2O_3}\\ &= (-14892014+3008.37T)-8.0(-1682900+323.24T)\\ &\quad -0.1(-2420924+511.05T)\\ &= -11886722+371.34T,\ J/mol\end{aligned}$$

当 $T=1773K$，$\dfrac{p'_{N_2}}{p^{\theta}}=1$ 时，

$$\Delta G = \Delta G^\theta + RT\ln J = -11886722 + 371.34T - 2.25RT\ln 1^{-2.25}$$
$$= -11886722 + 371.34 \times 1773 = -528336\text{J/mol} < 0$$

由此说明：在1500℃与$N_2$气压力为101.325kPa下，用Al热还原氮化法可通过【例7-10】中反应式制取MgAlON。

4. SiC氧化热力学

耐火非氧化物的弱点是抗氧化性欠佳。如能在制品表面形成连续的致密氧化物层，自然会起到保护作用，增强其抗氧化能力。碳化硅棒发热体炉一般是在大气中使用的，钢厂热处理炉内SiC制品则是在含$CO_2$气氛中使用。

(1) SiC制品在大气中的氧化。

当气氛中$O_2$含量高时：

$$SiC(s) + 1.5O_2(g) = SiO_2(s) + CO(g) \tag{1}$$
$$\Delta G_1^\theta = -946350 + 74.67T$$

当气氛中$O_2$含量不大时：

$$SiC(s) + O_2(g) = SiO(s) + CO(g) \tag{2}$$
$$\Delta G_2^\theta = -155230 + 170.25T$$

反应式(2)由于生成气态SiO，在SiC制品表面不能形成$SiO_2$膜，会加速SiC表面的进一步氧化，称为活化氧化。而反应式(1)能使SiC制品表面生成$SiO_2$保护膜，称为钝化氧化。比较反应式(1)与式(2)可知，只有当气氛中$O_2$含量高时，才会形成$SiO_2$保护膜。由此看来在密闭性好的碳化硅马弗炉内，碳化硅可能发生活化氧化。

由反应式(1)与式(2)可得：

$$SiO_2(s) = SiO(g) + 0.5O_2(g) \tag{3}$$
$$\Delta G_3^\theta = 791120 - 244.92T$$

反应式(3)就相当于SiC制品形成$SiO_2$保护膜以及$SiO_2$保护膜气化、破坏的转换反应式。

在空气中$\dfrac{p'_{O_2}}{p^\theta} = 0.21$，反应式(3)的吉布斯自由能变化为

$$\Delta G_3 = \Delta G_3^\theta + RT\ln J_3$$
$$= 791120 - 244.92T + 0.5RT\ln 0.21 + RT\ln\left(\frac{p'_{SiO}}{p^\theta}\right)$$

碳化硅炉使用温度一般在1600K(1327℃)左右，代入上式得：

$$\Delta G_3 = 388866 + 30635\ln\left(\frac{p'_{SiO}}{p^\theta}\right)$$

若$\Delta G_3 > 0$，反应式(3)不能向右进行，因此形成$SiO_2$保护膜。若$\Delta G_3 < 0$，则$SiO_2$气化，保护膜被破坏。$\Delta G_3 = 0$，反应式(3)处于平衡。令$\Delta G_3 = 0$，得：

$$\lg\left(\frac{p_{SiO}}{p^\theta}\right) = -12.9$$

即在1600K的大气中，当外界$P'_{SiO}$值使$\lg\left(\dfrac{p'_{SiO}}{p^\theta}\right) < -12.9$，SiC制品表面$SiO_2$保护膜就会被破坏。反之，$SiO_2$保护膜就不会被破坏。

类似地可以计算出$\dfrac{p_{O_2}}{p^\theta} = 0.21$，在其他温度$\Delta G = 0$的$\lg\left(\dfrac{p_{SiO}}{p^\theta}\right)$值。例如$T = 1500$K，lg

$\left(\frac{p_{SiO}}{p^{\theta}}\right)=-14.42$；$T=1700\text{K}$，$\lg\left(\frac{p_{SiO}}{p^{\theta}}\right)=-11.17$。由不同温度时的 $\lg\left(\frac{p_{SiO}}{p^{\theta}}\right)$ 可绘出钝化氧化与活化氧化的分界线，如图 7.10 所示。

图 7.10　SiC 在空气中活化氧化和钝化氧化的分界线

从图 7.10 可以看出在大气中不同温度时，要保证 SiC 制品表面氧化生成 $SiO_2$ 膜不被破坏，要求外界气氛中 SiO 气体的 $P_{SiO}$ 值。

看来在 SiC 炉内放置能产生 SiO 气体的材料(例如 $SiO_2$ 与碳或 $SiO_2$ 与 SiC 废料混匀、压制的荒坯)，可能对 SiC 制品表面形成 $SiO_2$ 保护膜以及防止其破坏会有好处，从而延长 SiC 制品的使用寿命。

SiC 制品在其他含 $O_2$ 气氛中的氧化，仍可根据反应式(3)，在假设外界条件为 $p'_{O_2}=np'_{SiO}$ 下来进行分析。此时反应式(3)的 $\Delta G_3$ 为：

$$\Delta G_3=\Delta G_3^{\theta}+RT\ln\left(\frac{p'_{O_2}}{p^{\theta}}\right)^{0.5}\cdot\left(\frac{p'_{O_2}}{np^{\theta}}\right)$$

若 $n=10$，$p'_{O_2}=10p'_{SiO}$，则

$$\Delta G_3=791120-244.92T+RT\ln\left[\frac{1}{10}\times\left(\frac{p'_{O_2}}{p^{\theta}}\right)^{1.5}\right]$$

$$=791120-264.06T+RT\ln\left(\frac{p'_{O_2}}{p^{\theta}}\right)^{1.5}$$

令 $\Delta G_3=0$，平衡时：

$$\lg\left(\frac{p_{O_2}}{p^{\theta}}\right)=-\frac{27545}{T}+9.19$$



从上式可计算出不同温度时的 $\lg\left(\frac{p_{O_2}}{p^{\theta}}\right)$ 值，从而绘出图 7.11。

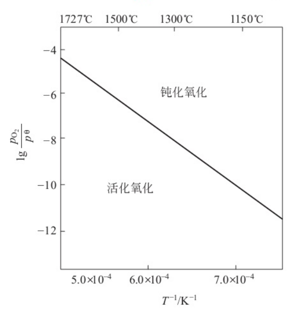



图 7.11　SiC 在含氧气氛中($p'_{O_2}=np'_{SiO}$)活化氧化和钝化氧化的分界线

从图 7.11 可知：在含氧气氛为 $p'_{O_2}=10p'_{SiO}$时，不同温度下 SiC 制品钝化氧化要求气氛中 $\lg\left(\frac{p_{O_2}}{p^{\theta}}\right)$值。当氧分压一定时，降低温度将有利于钝化氧化。当温度一定时，增大氧分压将有利于钝化氧化。

(2) SiC 制品在含 $CO_2$ 气氛中的氧化。以钢厂热处理炉为例。钢厂热处理炉工作温度约为 1200K，气氛中 $CO_2$、CO 与 $N_2$ 气的摩尔分数分别为 0.066、0.021 与 0.913，残 $O_2$ 很少，可不考虑。总压为 101.3kPa，故 $\frac{p_{CO_2}}{p^{\theta}}=0.066$，$\frac{p_{CO}}{p^{\theta}}=0.021$。

SiC 制品在含 $CO_2$ 气氛中的反应：

$$SiC(s)+3CO_2(g)=SiO_2(s)+4CO(g) \quad (4)$$

$$\Delta G_4^\theta=-104232+182.17T,\ \mathrm{J/mol}$$

在热处理炉的工作条件下，反应式(4)的吉布斯自由能变化为：

$$\Delta G_4=\Delta G_4^\theta+RT\ln J_4$$

$$=-104232-182.17T+RT\ln\left[\frac{\left(\frac{p_{CO}}{p^\theta}\right)^4}{\left(\frac{p_{CO_2}}{p^\theta}\right)^3}\right]$$

$$=-104232-182.17\times1200+8.314\times1200[4\ln0.021-3\ln0.066]$$

$$=-395652<0$$

说明在钢在热处理炉内，反应式(4)自发向右进行，SiC 制品表面将氧化成 $SiO_2$ 保护膜，为钝化氧化。

5. $S_3N_4$ 氧化热力学

$S_3N_4$ 的氧化反应有：

$$Si_3N_4(s)+3O_2(g)=3SiO_2(s)+2N_2(g) \quad \Delta G_1^\theta=-1991444+205.13T \quad (1)$$

$$Si_3N_4(s)+5O_2(g)=3SiO_2(s)+4NO(g) \quad \Delta G_2^\theta=-1629780+154.41T \quad (2)$$

$$Si_3N_4(s)+1.5O_2(g)=3SiO(g)+2N_2(g) \quad \Delta G_3^\theta=410236-562.54T \quad (3)$$

$$Si_3N_4(s)+3.5O_2(g)=3SiO(g)+4NO(g) \quad \Delta G_4^\theta=771900-613.26T \quad (4)$$

$$Si_3N_4(s)+0.75O_2(g)=1.5Si_2N_2O(s)+0.5N_2(g) \quad \Delta G_5^\theta=-553021+30.85T \quad (5)$$

$$Si_3N_4(s)+1.25O_2(g)=1.5Si_2N_2O(s)+NO(g) \quad \Delta G_6^\theta=-462605+18.17T \quad (6)$$

$$Si_2N_2O(s)+1.5O_2(g)=2SiO_2(s)+N_2(g) \quad \Delta G_7^\theta=-941049+104.71T \quad (7)$$

$$Si_2N_2O(s)+0.5O_2(g)=2SiO(g)+N_2(g) \quad \Delta G_8^\theta=641191-385.13T \quad (8)$$



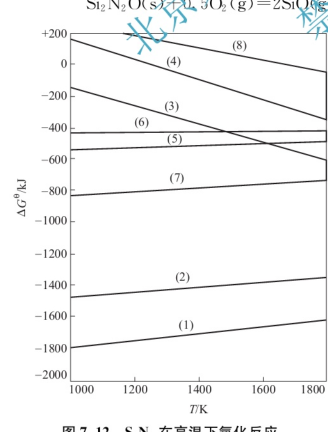



**图 7.12 $S_3N_4$ 在高温下氧化反应式(1)～(8)的 $\Delta G^\theta$与 T 的关系**

将上列反应的 $\Delta G^\theta$ 与 $T$ 的关系作图，如图 7.12 所示。

从图 7.12 可见，反应式(1)与式(2)的 $\Delta G^\theta_{值}$ 最负，且反应式(1)的 $\Delta G^\theta_{值}$ 比反应式(2)更负；即在氧分压 $P_{O_2}$ 高的条件下，$Si_3N_4$ 的氧化基本上是反应式(1)与式(2)。其次从图中反应式(5)与式(7)的位置可知 $Si_3N_4$ 还会氧化为 $Si_2N_2O$，而此 $Si_2N_2O$ 会进一步氧化为 $SiO_2$。因此 $Si_3N_4$ 氧化产物主要是 $SiO_2$、$Si_2N_2O$ 与 $N_2$，同时也会有少量 NO 气体。也就是说在氧含量高的高氧压下 $Si_3N_4$ 制品表面会形成 $SiO_2$ 保护膜，成为钝化氧化。但是在氧含量低的低氧压下，从反应(3)的位置可知，$Si_3N_4$ 制品表面也会氧化生成 $SiO_2$ 气体，成为活化氧化。而且随着温度的升高还有利于活化氧化。$Si_3N_4$ 的钝化氧化与活化氧化同样可以由转换反应

$$SiO(g)+0.5O_2(g)=SiO_2(g) \quad (9)$$

来进行讨论。

上反应的 $\Delta G^{\theta}$ 可由 $SiO_2$ 与 SiO 的标准生成吉布斯自由能求得：

$$\begin{aligned}\Delta G_9^{\theta} &= \Delta G_{SiO_2}^{\theta} - \Delta G_{SiO}^{\theta} = (-946350 + 197.64T) - (-155230 + 47.28T) \\ &= -791120 + 244.92T\end{aligned}$$

因 $\Delta G_9^{\theta} = -RT\ln K_9^{\theta}$，于是

$$\lg\left(\frac{p_{SiO}}{p^{\theta}}\right)\left(\frac{p_{O_2}}{p^{\theta}}\right)^{0.5} = -\frac{41318}{T} + 12.79 \tag{10}$$

由式(10)可绘出不同温度下，$\frac{p_{SiO}}{p^{\theta}}$ 与 $\frac{p_{O_2}}{p^{\theta}}$ 的关系图，如图 7.13 所示。图 7.13 中的直线代表不同温度反应式(9)达平衡时 $p_{SiO}$ 与 $p_{O_2}$ 的关系。在一定温度和 $\frac{p_{SiO}}{p^{\theta}}$ 下，若 $\frac{p_{O_2}}{p^{\theta}}$ 高于其平衡值，反应式(9)将向右进行，形成 $SiO_2$；因此在直线上方区域为 $SiO_2$ 稳定存在区，即钝化氧化区。在直线下方则为 SiO 稳定区，即活化氧化区。从图中不同温度的直线位置可知，温度越高，钝化氧化要求的 $p_{O_2}$ 越高。

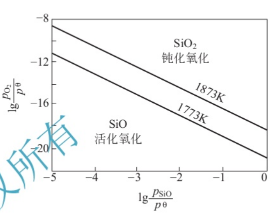



图 7.13 在不同温度下，反应式(9)的 $p_{O_2}$ 与 $p_{SiO}$ 的关系

从图 7.13 还可看出，当 $T=1873K$，$O_2$ 分压很低，例如 $\lg\frac{p_{O_2}}{p^{\theta}}=-18.5$ 时，$\lg\frac{p_{SiO}}{p^{\theta}}=0$，$p_{SiO}=p^{\theta}=101.325kPa$。因此 $Si_3N_4$ 砖内，$O_2$ 压力很低时 SiO 的压力可能达到等于外界大气压的沸腾压力。此时的 SiO 也极易被氧化为 $SiO_2$。



对于反应：

$$Si_3N_4(s) + SiO(g) + 0.5O_2(g) = 2Si_2N_2O(s) \tag{11}$$

$$\begin{aligned}\Delta G_{11}^{\theta} &= 2\Delta_f G_{Si_2N_2O}^{\theta} - \Delta_f G_{Si_3N_4}^{\theta} - \Delta_f G_{SiO}^{\theta} \\ &= -873616 + 223.41T\end{aligned}$$

可得出：

$$\lg\left[\left(\frac{p_{SiO}}{p^{\theta}}\right)\left(\frac{p_{O_2}}{p^{\theta}}\right)^{0.5}\right] = -\frac{45626}{T} + 11.67 \tag{12}$$

由式(12)可绘出不同温度下 $\frac{p_{SiO}}{p^{\theta}}$ 与 $\frac{p_{O_2}}{p^{\theta}}$ 的关系图，如图 7.14 所示。

图 7.14 Si－O－N 系中在不同温度下，反应式(11)的 $p_{O_2}$ 与 $p_{SiO}$ 的关系

从图 7.14 可知，在一定温度下，从复合材料中产生的 SiO 气在氧压大时会与 $S_3N_4$ 反应生成 $Si_2N_2O$。

## 7.5 相图热力学基本原理

相平衡是热力学在多相体系中重要研究内容之一。相平衡研究对预测材料的组成，材料性能以及确定材料制备方法等均具有不可估量的作用。近年来随着计算机技术的发展及各种

基础热力学数据的完善，多相体系中相平衡关系已逐渐有可能依据热力学原理，从自由焓-组成曲线推演来确定。这一方法，不仅为相平衡的热力学研究提供了新的途径，同时弥补了过去完全依靠实验手段测制相图时，由于受到动力学因素的影响，平衡各相界限准确位置难以确认的不足，从而对对相图的准确制作提供了重要的补充。本节以二元系统为例，简单介绍用相自由焓-组成曲线建立相图的基本原理。

### 7.5.1　自由焓-组成曲线

1. 二元固态溶液或液态溶液自由焓-组成关系式

由处于标准态的纯物质 A(摩尔分数为 $x_A$)和纯物质 B(摩尔分数为 $x_B$)混合形成 1mol 的固态溶液，其反应如下：$x_A A_{(s)} + x_B B_{(s)} = (x_A, x_B)_{(s)}$

此反应的自由焓变化 $\Delta G_m$ 称为溶液的生成自由焓，或混合自由焓。由上式反应得：

$$\Delta G_m = (x_A\overline{G_A} + x_B\overline{G_B}) - (x_A G_A^0 + x_B G_B^0) = x_A(\overline{G_A} - G_A^0) + x_B(\overline{G_B} - G_B^0) \tag{7-37}$$

式中，$G_A^0$、$G_B^0$ 代表标准状态下纯 A 和纯 B 的摩尔自由焓，在恒温恒压下为常数；$\overline{G_A}$，$\overline{G_B}$ 为各物质的偏摩尔自由焓，即化学位。故在一定温度下偏摩尔自由焓可由组分的活度 $\alpha_i$ 来表示，即：

$$\overline{G_A} = G_A^0 + RT\ln\alpha_A = G_A^0 + RT\ln x_A\gamma_A \tag{7-38a}$$

及

$$\overline{G_B} = G_B^0 + RT\ln\alpha_B = G_B^0 + RT\ln x_B\gamma_B \tag{7-38b}$$

式中，$\gamma_A$、$\gamma_B$ 分别为组成 A 或 B 的活度系数。

将式(7－38)代入式(7－37)，于是得混合自由焓 $\Delta G_m$ 的一般关系式：

$$\begin{aligned}\Delta G_m &= RT(x_A\ln\alpha_A + x_B\ln\alpha_B) \\ &= RT(x_A\ln x_A + x_B\ln x_B) + RT(x_A\ln\gamma_A + x_B\ln\gamma_B)\end{aligned} \tag{7-39}$$

式(7－39)是混合过程的自由焓变化 $\Delta G_m$ 的表达式，等式右方第一项是混合为理想状态时($\gamma_A=\gamma_B=1$)，混合对自由焓的贡献，故称之为理想混合自由焓 $\Delta G_m^I$。等式右方第二项是混合对非理想过程，它包含了两种组成的活度系数，因此反映了整个溶液体系的不理想程度，常称之为混合过剩自由焓 $\Delta G_m^E$。所以实际混合过程的自由焓变化 $\Delta G_m$ 为理想混合自由焓 $\Delta G_m^I$ 与混合过剩自由焓 $\Delta G_m^E$ 两部分之和，即

$$\Delta G_m = \Delta G_m^I + \Delta G_m^E \tag{7-40}$$

在一定温度下，若 $\gamma_1>1$，则 $\Delta G_m^E>0$，表示体系相对理想状态出现正偏差；反之 $\gamma_1<1$，则 $\Delta G_m^E<0$，体系出现负偏差。因此，$\Delta G_m^E$ 的大小正负直接影响体系自由焓组成曲线性态。

2. 二元系统自由焓-组成曲线性态

在等温等压下，对式(7－40)两边关于 $x_A$ 微分，并考虑式(7－39)关系得：

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial\Delta G_m}{\partial x_A}\right)_{T,P} &= \left(\frac{\partial\Delta G_m^I}{\partial x_A}\right)_{T,P} + \left(\frac{\partial\Delta G_m^E}{\partial x_A}\right)_{T,P} \\ &= RT(\ln x_A - \ln x_B) + RT\left(\ln\gamma_A - \ln\gamma_B + x_A\frac{\partial\ln\gamma_A}{\partial x_A} + x_B\frac{\partial\ln\gamma_B}{\partial x_A}\right)\end{aligned} \tag{7-41}$$

考虑 $dx_A = -dx_B$ 和 Gibbs－Duhem 公式：$\dfrac{\partial\ln\gamma_A}{\partial\ln x_A} = \dfrac{\partial\ln\gamma_B}{\partial\ln x_B}$

式(7－41)可写成：$\left(\dfrac{\partial\Delta G_m}{\partial x_A}\right)_{T,P} = RT\left(\ln\dfrac{x_A}{x_B} + \ln\dfrac{\gamma_A}{\gamma_B}\right)$　　(7－42)

对上式关于 $x_A$ 再次微分，并再次利用 Gibbs-Duhem 公式，可得混合自由焓关于 $x_A$ 的二阶导数：

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial x_A^2}\right)_{T,P}=RT\frac{1}{x_A x_B}+RT\frac{1}{x_B}\times\frac{\partial \ln\gamma_A}{\partial x_A}=\frac{RT}{x_A x_B}\left(1+\frac{\partial \ln\gamma_A}{\partial \ln x_A}\right) \tag{7-43}$$

根据混合自由焓关于组成一阶及二阶导数，可分析得出二元溶液自由焓组成的一般性态。

（1）两组分端点区域。当混合体系组成点位于两端足够小邻域内，混合体系将成为极稀溶液。此时，混合自由焓二阶导数 $\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial x_A^2}\right)_{T,P}$ 主要决定于 $RT\frac{1}{x_A x_B}$，因而恒为正值，一阶 $\left(\frac{\partial \Delta G_m}{\partial x_A}\right)_{T,P}$ 决定于 $RT\ln\frac{x_A}{x_B}$，且有：

$$\left(\frac{\partial \Delta G_m}{\partial x_A}\right)_{T,P}\Bigg|_{x_A\to 0}\to-\infty \text{及} \left(\frac{\partial \Delta G_m}{\partial x_A}\right)_{T,P}\Bigg|_{x_A\to 1}\to+\infty;$$

因此，对于一般二元溶液的两组成端足够小区域内自由焓曲线总是呈下凹，如图 7.15 中的曲线 1 所示，且 $\Delta G_m$ 具有负值。

（2）非端点区域。当组成点位于非端点区，自由焓组成曲线变化复杂，它随体系过剩自由焓正负和大小不同而不同，但可简单分为如下两种情况。

① 溶液组成 $\gamma_i<1$，$\Delta G_m^E<0$。此时体系出现负偏差。若 $\gamma_i$ 随 $x_i$ 作单调变化，且 $\frac{\partial \gamma_n}{\partial x_n}>0$，二阶导数 $\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial x_A^2}\right)_{T,P}>0$。故自由焓-组成曲线在整个组成区域内呈下凹，如图 7.15 中的曲线 2 所示。实际混合自由焓低于理想混合状态，混合将更有利于体系的稳定。

② 溶液组成 $\gamma_1>1$，$\Delta G_m^E>0$。此时体系出现正偏差。若 $\gamma_i$ 随 $x_i$ 作单调变化，且 $\frac{\partial \gamma_n}{\partial x_n}<0$，二阶导数 $\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial x_A^2}\right)_{T,P}$ 依 $\frac{\partial \gamma_n}{\partial x_n}$ 数值大小可取正值或负值。

由式(7-43)可知，$\frac{x_A}{\gamma_A}\left|\frac{\partial \gamma_A}{\partial x_A}\right|<1$，则 $\left(1+\frac{\partial \ln\gamma_A}{\partial \ln x_A}\right)>0$，故自由焓-组成曲线仍呈下凹，但实际混合自由焓将高于理想混合状态，如图 7.15 中的曲线 3 所示。

当 $\frac{x_A}{\gamma_A}\left|\frac{\partial \gamma_A}{\partial x_A}\right|>1$ 时，$\left(1+\frac{\partial \ln\gamma_A}{\partial \ln x_A}\right)<0$，则组成曲线将在某一组成区间呈上凸，如图 7.15 中的曲线 4 所示。不难理解这种上凸程度随正偏离程度增大而增大。当 $\Delta G_m^E>|\Delta G_m^I|$ 时，实际混合自由焓在相应组成区间出现正值，如图 7.15 中的曲线 5 所示。此时整个自由焓组成曲线可分为两支。左边分支表明 B 可溶解于 A 中形成有限固溶液 α 相、极限组成为 $x_\alpha^S$，因为当 $x_B>x_\alpha^S$ 将导致 $\Delta G_m>0$ 的不可能过程。同理，右边的分支表明 A 可溶解于 B 中形成有限固溶体 β 相，其极限组成为 $x_\beta^S$。

对于自由焓组成曲线图 7.15 中曲线 4 的情况，尽管系统混合自由焓在整个组成区域中均有 $\Delta G_m<0$，但在曲线上凸部分的组成区间上从能量的观点上看，任一组成的单相溶液都处于一种亚稳状态。体系组成的区域性热扰动会促其分解成两相。如图 7.16 所示，组成为 $x$ 的溶液，其自由焓为 $W$，若该溶液分解为组成为 $d$ 和 $e$ 的两溶液，其自由焓分别为 $M$、$N$，此时系统总自由焓为两溶液自由焓之和。由杠杆原理可知，总自由焓落于图中 $D$ 点。显然，依此原理进一步的分解将更有利于系统自由焓的降低，直至此两相达到平衡，即化学

位相等。此时两相自由焓分别为 $E$、$F$ 点，它们由两下凹曲线分支的公切线决定。对应的 $y$ 和 $z$ 为相应的相组成，系统总自由焓为 $G$。由此可见，当系统自由焓曲线出现上凸时，单一溶液由 $E$、$F$ 点所确定的自由焓组成曲线上凸部分相应的组成区域。

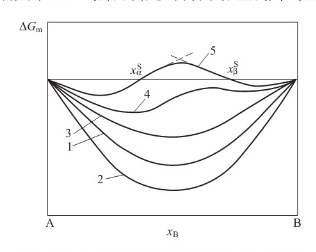



图 7.15　不同情况下混合自由焓-组成曲线

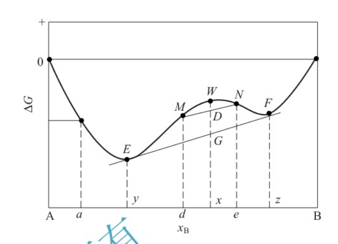



图 7.16　当 $\left(1+\frac{\partial \ln\gamma_A}{\partial \ln x_A}\right)<0$ 时系统自由焓-组成曲线

### 7.5.2　自由焓组成曲线相互关系的确定

以上简单介绍了液相或固相溶液的自由焓组成曲线的性态及其性质。然而欲从自由焓组成曲线推出相平衡关系，还必须确定在任一温度下系统中可能出现各相自由焓组成曲线在同一自由焓-组成坐标系中的位置关系，而后根据系统自由焓最低原理与相平衡化学位相等原则，确定各相间的平衡关系。

设有一二元可形成固相和液相溶液系统。其组成 A、B，熔点分别为 $T_{fA}$ 和 $T_{fB}$。当系统温度 $T_1$ 低于组分 A 的熔点而高于组分 B 的熔点(即 $T_{fB}<T_1<T_{fA}$)时，此时液相溶液的获得应考虑如下过程。

$$T=T_1 \quad x_A A_{(s)} \rightarrow x_A A_{(l)} \quad \Delta G=x_A \Delta G_{fA}$$

$$x_A A_{(l)}+x_B B_{(l)} \Rightarrow L(x_A,\ x_B)$$

故液相溶液形成自由焓 $\Delta G_m^L$ 为：

$$\Delta G_m^L=x_A \Delta G_{fA}+RT(x_A \ln\alpha_A^L+x_B \ln\alpha_B^L) \tag{7-44}$$

式中，$\Delta G_{fA}$ 为 $T_1$ 温度下，组分 A 熔化自由焓。可按下述方法近似计算。

当 $T=T_{fA}$ 时

$$\Delta G_{fA}=\Delta H_{fA}-T_{fA}\Delta S_{fA}=0$$

在其他温度下熔化时

$$\Delta G_{fA}=\Delta H_{fA}-T_{fA}\Delta S_{fA}\neq 0$$

设熔化热 $\Delta H_{fA}$ 与熔化熵 $\Delta S_{fA}$ 不随温度变化，故由上两式得：

$$\Delta G_{fA}=\Delta H_{fA}\left(1-\frac{T_1}{T_{fA}}\right) \tag{7-45}$$

将式(7-45)带入式(7-44)得：

$$\Delta G_m^L=x_A \Delta H_{fA}\left(1-\frac{T_1}{T_{fA}}\right)+RT(x_A \ln\alpha_A^L+x_B \ln\alpha_B^L) \tag{7-46}$$

同理，对于固相溶液，应考虑如下过程。

$$T=T_1 \quad x_B B_{(L)} \rightarrow x_B B_{(S)} \quad \Delta G=-x_B \Delta G_{fB}$$

$$x_A A_{(S)}+x_B B_{(S)} \Rightarrow S(x_A,\ x_B)$$

故得固相溶液自由焓 $\Delta G_m^S$ 为：

$$\Delta G_m^S = -x_B \Delta G_{fB} + RT(x_A \ln\alpha_A^S + x_B \ln\alpha_B^S)$$
$$= x_B \Delta H_{fB}\left(\frac{T_1}{T_{fB}} - 1\right) + RT(x_A \ln\alpha_A^S + x_B \ln\alpha_B^S) \quad (7-47)$$

若假设混合味理想状态，则 $\Delta G_m^L$ 和 $\Delta G_m^S$ 绘于同一自由焓组成坐标中可得图 7.17。可以看到，固相线 $S$ 与液相线 $L$ 并不重合而相交并存在一公切线，切点为 $S_0$ 和 $L_0$。显然，根据能量最低原理与两相平衡化学位相等原则，对应于这一自由焓组成曲线关系的相平衡关系为组成点 $x_A < x_\alpha^S$ 时，体系存在单一固溶体相；当 $x_B > x_\beta^S$ 时，体系存在单一液相；而当 $x_\alpha^S < x_A < x_\beta^S$ 时，组成为 $x_\alpha^S$ 的固溶体和组成为 $x_\beta^S$ 的液相共存。

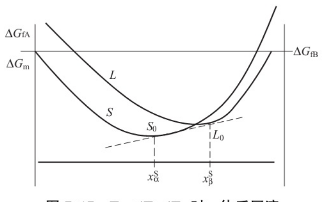



**图 7.17　$T_{fB} < T < T_{fA}$ 时，体系固液相自由焓-组成曲线**

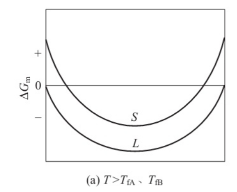


基于与上述同样的考虑，不难推出当系统温度同时高于和低于两组分 A、B 熔点时，体系液相和固相溶液的自由焓组成关系式。

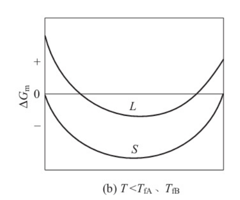
当 $T > T_{fA}$、$T_{fB}$：
$$\Delta G_m^L = RT(x_A \ln\alpha_A^L + x_B \ln\alpha_B^L)$$
$$\Delta G_m^S = x_A \Delta H_{fA}\left(\frac{T}{T_{fA}} - 1\right) + x_B \Delta H_{fB}\left(\frac{T}{T_{fB}} - 1\right) + RT(x_A \ln\alpha_A^S + x_B \ln\alpha_B^S) \quad (7-48)$$

当 $T < T_{fA}$、$T_{fB}$：
$$\Delta G_m^L = x_A \Delta H_{fA}\left(1 - \frac{T}{T_{fA}}\right) + x_B \Delta H_{fB}\left(1 - \frac{T}{T_{fB}}\right) + RT(x_A \ln\alpha_A^L + x_B \ln\alpha_B^L)$$
$$\Delta G_m^S = RT(x_A \ln\alpha_A^S + x_B \ln\alpha_B^S) \quad (7-49)$$

自由焓组成曲线的以上两种关系绘于图 7.18(a)和图 7.18(b)中，当 $T > T_{fA}$、$T_{fB}$ 时，液相线在整个组成区域内均处于固相线以下，故体系可形成一稳定连续的液相。当 $T < T_{fA}$、$T_{fB}$ 时，固相线处于液相线之下，故可形成一稳定的连续固溶体。




(a) $T > T_{fA}$、$T_{fB}$




(b) $T < T_{fA}$、$T_{fB}$

**图 7.18　体系固、液相自由焓-组成曲线**

### 7.5.3　从自由能组成曲线推导相图举例

当体系中各可能出现的相在不同温度下自由熔组成曲线及相互位置关系确定之后，便可由此推导出相应于不同温度下相界点的平衡位置。下面介绍一个二元系统基本的推导。

相图固态部分互溶具有低共熔类型的二元系统相图。

当组分 A 和 B 部分互溶时，固相能形成两种固溶体，这时系统可能存在三个相：液相、

α 固溶体和 β 固溶体。温度为 $T_1$ 和 $T_6$ 时三个相的自由能-组成曲线——$L$ 曲线，$\alpha$ 曲线和 $\beta$ 曲线，如图 7.19 所示。

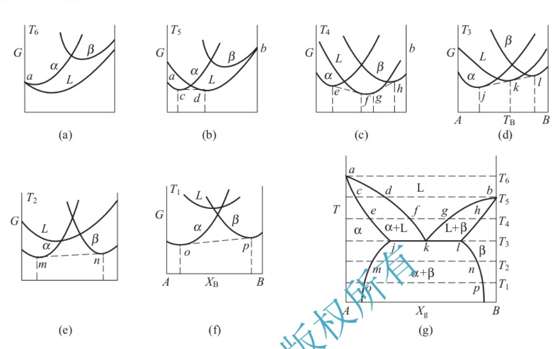



**图 7.19　低共熔系统的自由能-组成曲线及温度-组成平衡图**

在 A 的熔点 $T_6$ 时，$\alpha$ 曲线与 $L$ 曲线有公共切点 $a$，即 α 相与液相的自由能相同，故纯 A 的固相与液相能平衡共存。其他全部组成范围内，由于 $L$ 曲线在 $\alpha$ 和 $\beta$ 曲线之下，只有液相能够存在。

在 B 的熔点 $T_5$ 时，$\beta$ 曲线与 $L$ 曲线有公共切点 $b$，这时纯 B 的固相与液相平衡共存。同时 α 曲线的一部分在 $L$ 曲线的下面，其公共切线的切点 $c$ 和 $d$，表示共存的两个相为组成为 $c$ 的 $\alpha$ 相和组成为 $d$ 的液相。

在更低的温度 $T_4$ 时，$\alpha$ 和 $\beta$ 曲线都有一部分在 $L$ 曲线之下，这时就有两条公共切线，表示有两对共存的相。

在低共熔温度 $T_3$ 时，三条曲线具有一条公共切线，这时 α、β 及 L 三相共存。由于 $L$ 曲线上的切点 $k$ 位于其他两切点 $j$ 和 $l$ 之间，就形成了低共熔类型的相图，$k$ 点就是低共熔点。

在低于低共熔温度如 $T_2$ 时，$L$ 曲线位于 $\alpha$ 及 $\beta$ 曲线的公共切线之上，这时在两切点的组成之间，共存的是 α 和 β 相的混合物。

将各温度时自由能曲线的切点对应的标示于 $T-X$ 坐标上，即得此系统的相图，如图 7.19(g)所示。

### 7.5.4　旋节分解和介稳相图

形成微晶玻璃的许多相的转变都是在过冷到液相线以下发生，同时形成许多复杂的介稳晶相。为了理解这种介稳想的相变，需要介稳相图的知识。

1. 分相及液相的不混溶性

有些二元或多元系统在一定的温度和组成范围内，存在着两个组成不同液相的稳定平衡或介稳平衡，即具有不混溶区。这种由一个均匀液相分离为两个液相共存的二液区的过程，称为分相。

在 $MgO-SiO_2$，$CaO-SiO_2$ 与 $SrO-SiO_2$ 等系统中，在液相线以上，存在一个稳定不混溶区。如果这两相熔体冷却后，可以形成一个或一个以上的玻璃相。而在 $NaO-SiO_2$，$Li_2O-SiO_2$，和 $BaO-SiO_2$ 等系统中，则在液相线以下及玻璃转变温度($Tg$)以上存在一个介稳不混溶区。将这类系统的熔体冷却后，形成的玻璃一般总是含有两个相。

(1) 具有不混溶区的相图。图 7.20 所示为具有介稳和稳定不混溶区的二元相图，同时表示出在不同温度下的自由能曲线，从图中可以看出两者的不同特性。下面分别加以讨论。

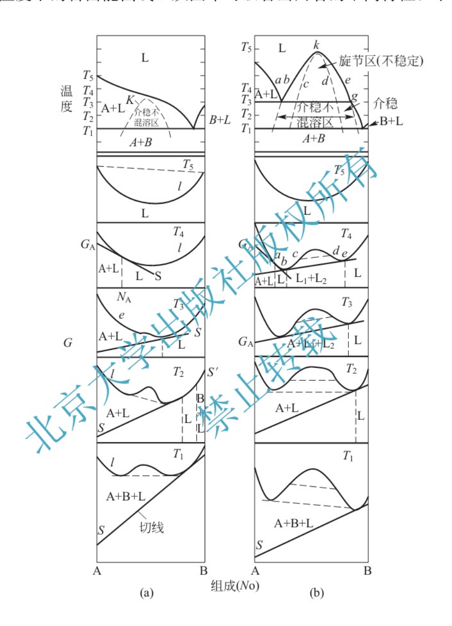




**图 7.20 具有介稳和稳定不混溶区**

① 介稳不混溶区。图 7.20(a)所示为具有介稳不混溶区的二元相图。当温度为 $T_5$ 时，自由能-组成图表示系统全为液相。在 $T_4$ 时，固相 A 与组成为 $N_A$ 的液相平衡。在 $T_3$ 时，$L$ 曲线中部出现微小驼峰，显示出两个最低点和一个最高点，最高点附近曲线的二阶导数为负值。吉布斯(Gibbs)指出，系统不稳定性的必要条件是：自由焓对组成的二阶导数必须小于零，即$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial N^2}\right)_{T,P}<0$

在此温度($T_3$)下，固相 A 至 $L$ 曲线的切线位于曲线上的最低点之下，因此，A 相和液相仍是稳定平衡的两个相，而微小驼峰处液相曲线上由公共切线切点表示的两个液相则是介

稳平衡的。在较低温度 $T_2$ 时，介稳不混溶区扩大了。同时，除了由 A 至液相曲线的切线外，还有一条由 B 至液相曲线的切线，表示在温度-组成图上有一个 B 相和液相的共存区。在更低的温度 $T_1$ 时，A、B 和液相具有一条公共切线，这表明固相 A、B 和液相三者的自由能相等，三相平衡共存，此时系统成为无变量系统，在温度-组成图上温度为 $T_1$ 时的低共熔水平线段，就表示这种无变量系统。

图 7.20(a)所示的不混溶区全部在液相线下面，并在低共熔点的左方。许多硅酸盐和硼酸盐系统具有这种介稳的不混溶区。

② 稳定不混溶区。图 7.20(b)中液相线以上的不混溶区是稳定的不混溶区。图中的温度 $T_5$ 很靠近不混溶区，在此温度下系统全部为液相。在 $T_4$ 时，稳定的平衡是包含组成为 $b$ 和 $e$ 的两共存液相。温度为 $T_3$ 时，两液相($L_1$ 和 $L_2$)与固相 A 三相共存。无变量条件表现在自由焓-组成图上是公共切线通过 $G_A$ 点。

图 7.20(b)中所示的稳定不混溶区的特点是，曲线上的两最低点，首先出现在固相 A 与液相线的切线之右方(比较图 7.20(b)中的 $T_4$ 与图 7.20(a)中的 $T_3$)。在 $T_2$ 时，两最低点从切线的右方转变到左方，这时，A 和液相是稳定相，而不混溶区则成为介稳的。在温度-组成图上，这两介稳液相的组成落在稳定不混溶区域界限的延长线上，$T_2$ 等温线与外部虚线的交点就是这两介稳液相的组成。最后，在低共熔温度 $T_1$ 时，固相 A 与 B 和液相三相平衡共存，与图 7.20(a)在 $T_1$ 时的情况类似。

(2) 旋节(Spinodal Phenomenon)。自由能-组成图中的另一个现象是旋节现象，对于应用在液-液系统中的分相理论有重要意义。在图 7.20(b)中的 $T_4$ 温度下，自由能有两最低点，其中必有一最高点，因此在曲线上存在两拐点 $c$ 和 $d$，其 $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial N^2}\right)_{T,P}=0$ 称为旋节点。在最高点附近曲线的 $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial N^2}\right)_{T,P}<0$，即其切线在曲线之上；反之，最低点附近曲线的 $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial N^2}\right)_{T,P}>0$，即在切线之下。虽然在 $b$ 和 $e$ 之间的稳定相是组成为 $b$ 和 $e$ 的两液相，但从分相的观点来看，旋节点代表临界组成，它决定这组成处于它们之间的系统的特性，具有重要意义。假设系统的组成处于 $c$、$d$ 之间，若系统的任一小容积中由于产生局部的组成波动而分解成两个副容积，其中以部分含 B 量较多，而另一部分含 B 较少，则由这两部分组成点连线的位置，可推知这两部分自由能之和要比原系统未分解时的自由能为低，所以这种部分分解能自发发生，即旋节点之间的组成是不稳定的。相反，若有一组 $b$ 与 $c$ 及 $d$ 与 $e$ 之间，则是介稳的。因为由于局部的组成波动而分成两个副容积，同样，其中一部分含 B 量较多，为另一部分含 B 量较多，则由这两部分组成点连线的位置，可推知其自由能要比原系统的自由能高，这种部分分解就不能发生。此时系统是介稳的，将分解为稳定液相 $L_1$ 和 $L_2$。所以旋节点表示化学稳定性的限度。

对于二元系统，$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial N^2}\right)_{T,P}$ 之值决定系统的三种不同状态。若 $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial N^2}\right)_{T,P}>0$，则系统是稳定的或介稳的；若 $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial N^2}\right)_{T,P}<0$，则系统是不稳定的；若 $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial N^2}\right)_{T,P}=0$，代表上述两种情况的界限。在图 7.20(b)的 $T_4$ 时，液相的($\frac{\partial^2 G}{\partial N^2}$)值的大小是：在 $b$ 和 $c$ 之间大于零，在 $c$ 点等于零，在 $c$ 和 $d$ 之间小于零，在 $d$ 点等于零，在 $d$ 和 $e$ 之间大于零。因此，在稳定不混溶区中，从 $b$ 到 $c$ 是介稳的，从 $c$ 到 $d$ 是不稳定的，从 $d$ 到 $e$ 又是介稳的。在 $L$ 曲线中 $b$、$e$ 两点

以外的两端，$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial N^2}\right)_{T,P}>0$，系统是稳定的。

将 $T_4$ 时自由焓-组成图中的 $b$、$c$、$d$、$e$ 各点投影到温度-组成图上，即可决定稳定相界限及旋节点的位置。在温度-组成图上各旋节点的轨迹就形成了旋节曲线(Spinodal)，如图7.20(b)上方温度-组成图中的虚线 $ckd$ 所示。旋节曲线外的分层曲线、则称为双节曲线(Binodal)。旋节曲线将不混溶区分成介稳和不稳定两个区。被旋节曲线包围的不稳定区，即所谓旋节区。旋节曲线与双节曲线之间的区域则是介稳区。在形成玻璃的系统中，这种旋节区的存在，可以预期在分相的形态上的某些异常的效应。在旋节区内发生分相的过程，称为旋节分解。

2. 二元硅酸盐系统的介稳液相不混溶性

通过对图7.20的研究，还可以看出不混溶区的位置与液相线的形状有一定的关系。图7.21表示出不混溶区的三种可能的位置：①与液相线相交(形成一个稳定的二液区)；②与液相线相切；③在液相线之下(完全是介稳的)。当介稳不混溶区接近液相线(图7.21(a)、(b))时，液相线具有倒S形或有趋向于水平的部分。因此，根据温度-组成图中液相线的坡度，可以推知介稳不混溶区的存在及其可能的位置。所以相图可提供预期所获得玻璃性能的有关材料。

例如，对于以系列二元碱土金属和碱土金属氧化物-氧化硅系统，其组成为55～100(mol)%$SiO_2$ 之间的液相线，如图7.22所示。由图可见，$MgO-SiO_2$，$CaO-SiO_2$ 及 $SrO-SiO_2$ 系统显示出稳定的液相线的倒S形有依次减弱的趋势。这说明，当这类系统在连续降温时，将出现一个介稳不混溶区。由于这类系统的黏度随着温度的降低而增加。可以预期，在形成玻璃时，$BaO-SiO_2$ 系统发生分相的量最大，而 $K_2O-SiO_2$ 系统最小。事实上，将组成为5～10(mol)%的BaO的 $BaO-SiO_2$ 系统急冷后，也很难得到澄清的玻璃而呈现乳白色。在 $K_2O-SiO_2$ 系统中，则还未发现乳光。$BaO-SiO_2$、$Li_2O-SiO_2$ 及 $Na_2O-SiO_2$ 系统在降低到一定的温度后，就出现介稳不混溶区($BaO-SiO_2$ 系统约在1450℃，$Li_2O-SiO_2$ 系统约在1200℃，$Na_2O-SiO_2$ 系统约在850℃)，而 $K_2O-SiO_2$ 系统则还没有发现介稳不混溶区。



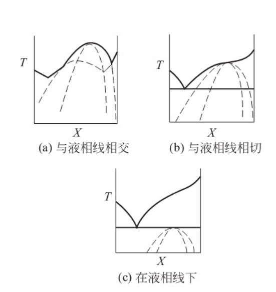



图7.21 液相不混溶区的三种可能位置

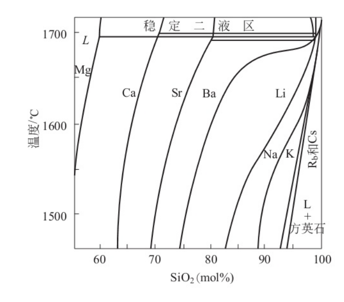
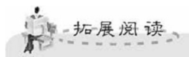



图7.22 碱土金属和碱金属硅酸盐系统的液相线

系统中的分相有时会影响优质玻璃的形成。例如，$Al_2O_3-SiO_2$ 系统中，当组成靠近

$SiO_2$(优质的玻璃形成体)一端，譬如说10%$Al_2O_3$，比靠近莫来石(低劣的玻璃形成体)一端的易于生成优质玻璃。$Al_2O_3-SiO_2$ 系统表明，系统中介稳不混溶区的存在，不一定都能从液相线的形状明显的反映出来。因此，利用液相线的形状来表明介稳不混溶区的存在时，必须引起注意。




## 热力学计算探讨石墨转变成金刚石的工艺条件

金刚石在工业应用中十分广泛，但是天然的金刚石数量稀少，需要大量的人工合成金刚石。下面利用热力学计算来探讨石墨变成金刚石的工艺条件。

石墨与金刚石的热力学数据见表7-20。

表7-20　石墨与金刚石的热力学数据

| 热力学数据 | C(石墨)⟶C(金刚石) | |
|---|---|---|
| $\Delta G^{\theta}_{298}$/(J/mol) | 0 | 2866 |
| $S^{\theta}_{298}$/[J/(mol·℃)] | 5.7 | 2.45 |
| $\Delta H^{\theta}_{298}$/(J/mol) | 0 | 1895 |
| $C_P$/[J/(mol·℃)] | 8.66 | 6.07 |
| 密度/($g/mm^3$) | 2.26 | 3.51 |



在标准状态下，298K时，石墨合成金刚石的反应的 $\Delta G^{\theta}_{298}=2866J>0$，反应不能自发进行，即稳定晶型的石墨不能自发转变为金刚石。由热力学理论可知，改变压力可使反应的自由能发生改变。于是，设想下列途经：

$$\begin{array}{ccc} C(石墨，298K，10^5Pa) & \xrightarrow{\Delta G^{\theta}_{298}} & C(金刚石，298K，10^5Pa) \\ \downarrow \Delta G_1 & & \Delta G_2 \downarrow \\ C(石墨，298K，压力P_x) & \xrightarrow{\Delta G^{P_x}_{298}} & C(金刚石，298K，压力P_x) \end{array}$$

当 $\Delta G^{P_x}_{298}<0$ 时，石墨即可转变为金刚石。利用状态函数法的特点，有：

$$\Delta G^{P_x}_{298}=-\Delta G_1+\Delta G^{\theta}_{298}+\Delta G_2<0$$

由热力学方程可知：

$$\Delta G_1=\int_1^{P_x} V_{石墨}\,dP$$

$$\Delta G_2=\int_1^{P_x} V_{金刚石}\,dP$$

因此不等式变为：

$$-\int_1^{P_x}\frac{12}{2.26}\times 10^{-3}dP+2866+\int_1^{P_x}\frac{12}{3.51}\times 10^{-3}dP<0$$

在压力变化时，近似认为石墨与金刚石的体积保持不变，由上式解得：

$$P_x<1.49\times 10^9 Pa$$

由此可见，在298K时，当压力高于$1.49\times10^{9}$ Pa时，石墨才能转变为金刚石。但是，在此工艺下，转变的速度很慢。为加快转换速度，需采取高温，如在1573K以上的高温。但是在1573K，$10^{5}$ Pa时，其反应焓是否小于零呢？下面进行计算。

因为：
$$\Delta H_T^{\theta} = \Delta H_{298}^{\theta} + \int_{298}^{T}\Delta C_P \mathrm{d}T = 1895 + \int_{298}^{T}(6.07-8.66)\mathrm{d}T$$
$$= 2670.57 - 2.60T$$

$$\Delta S_T^{\theta} = \Delta S_{298}^{\theta} + \int_{298}^{T}\frac{\Delta C_P}{T}\mathrm{d}T = 1895 + \int_{298}^{T}\frac{(6.07-8.66)}{T}\mathrm{d}T = 11.51 - 2.60\ln T$$

所以
$$\Delta G_{\mathrm{T}}^{\theta} = \Delta H_{\mathrm{T}}^{\theta} - T\Delta S_{\mathrm{T}}^{\theta} = (2670.57-2.60T) - T(11.51-2.60\ln T)$$
$$= 2670.57 - 14.11T + 2.60T\ln T$$

当$T=1573$K时
$$\Delta G_{1573}^{\theta} = 2670.57 - 14.11\times1573 + 2.60\times1573\times\ln1573 = 10579.49\mathrm{J}$$

计算结果表明，在1573K，$10^{5}$ Pa，石墨不能转换为金刚石，因此再考虑改变压力，设想如下途经：

$$\begin{array}{ccc} \mathrm{C}(\text{石墨},1573\mathrm{K},10^{5}\mathrm{Pa}) & \xrightarrow{\Delta G_{1573}^{\theta}} & \mathrm{C}(\text{金刚石},1573\mathrm{K},10^{5}\mathrm{Pa}) \\ \downarrow \Delta G_3 & & \downarrow \Delta G_4 \\ \mathrm{C}(\text{石墨},1573\mathrm{K},\text{压力}P_y) & \xrightarrow{\Delta G_{1573}^{P_y}} & \mathrm{C}(\text{金刚石},1573\mathrm{K},\text{压力}P_y) \end{array}$$

则有
$$\Delta G_{1573}^{P_y} = -\Delta G_3 + \Delta G_{1573}^{\theta} + \Delta G_4 < 0$$

式中
$$\Delta G_3 = \int_{1}^{P_y} V_{\text{石墨}}\mathrm{d}P$$
$$\Delta G_4 = \int_{1}^{P_y} V_{\text{金刚石}}\mathrm{d}P$$

因此
$$-\int_{1}^{P_y}\frac{12}{2.26}\times10^{-5}\mathrm{d}P + 10579.49 + \int_{1}^{P_y}\frac{12}{3.51}\times10^{-3}\mathrm{d}P < 0$$

解得
$$P_y < 5.43\times10^{9}\,\mathrm{Pa}$$

计算表明，采用1573K高温时，压力必须采用$5.43\times10^{9}$ Pa以上，石墨才能转变为金刚石。根据以上计算结果，某单位制取金刚石的工艺条件为：温度1573～1673K，压力$6.0\sim7.0\times10^{9}$ Pa，获得满意效果。

热力学计算可为新材料的研制工艺提供理论指导，例如以六方氮化硼为原料，在1773～2273K高温和$(6.0\sim7.0)\times10^{9}$ Pa高压的条件下，以碱金属为催化剂可制取性能优异，应用广泛的立方氮化硼。因此，以热力学数据为基础，用上述类似方法，可确定新材料的制取工艺，从而减少大量的试验任务，节省成本。

# 本章小结

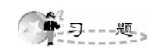
在非平衡反应过程中，应用典热力学理论与方法有很大的局限性，因此引入化学反应自由能变化 $\Delta G$，来判断反应的方向性及过程产物的稳定性和生成序，并简单讨论了其适用范围。

介绍了热化学过程中比热容、热效应、生成热、溶解热、水化热、晶型转变热、熔化热、结晶热、汽化热、升华热等基本概念及其测量方法。同时也介绍了经典法和函数法两种热力学应用的基本方法的计算步骤，并对这两种方法做了对比分析。

材料的研制生产和使用过程中，反应过程体系热量的变化是设置合理工艺参数和实现途径的重要依据。为加深对材料系统的热力学关系的了解，应用热力学原理讨论了固相反应中自由能变化，并进行热平衡计算，同时对耐火材料的氧化，侵蚀过程中热力学也进行了分析。

相图是研究或预测各种材料的制备方法和性能的重要手段之一，应用非常广泛。相图一般经由实验的结果来绘制。但由于动力学的因素，往往不易得到平衡各相界线的准确位置。因此利用自由能-组成曲线来推导相图，对相图的制作提供了重要的补充。






7.1　计算氧化铝 $Al_2O_3$ 在下述各个温度的热力学势函数 $\Phi_T$ 的值：298K，400K，600K，800K，1000K，1200K，1400K，1600K。

7.2　已知气态的 $H_2O$ 的生成热 $\Delta H^0_{298}=-242.6$kJ/mol，绝对熵 $S^0_{298}=188.4$J/(mol·K)。计算 $H_2O$(气)的生成自由能 $\Delta G^0_{298}$。(已知 $H_2$ 的 $S^0_{298}=31.21$J/(mol·K)，$O_2$ 的 $S^0_{298}=205.16$J/(mol·K))

7.3　硅酸盐的生成热、溶解热、熔化热、晶型转变热、水化热对耐火材料有什么意义?

7.4　分别应用热力学经典法和热力学势函数 $\Phi'_T$法，求算菱镁矿($MgCO_3$)的理论分解温度。并比较两种方法计算的准确性及各自的优点。

7.5　已知物质相对热函的计算式

$$H^0_T-H^0_{298}=aT+bT^2+cT^{-1}+d$$

石英($SiO_2$)的两种变体的有关数值见表 7-21。

**表 7-21　石英的两种变体的有关数值**

| | $a$ | $b$ | $c$ | $d$ | 温度范围/K |
|---|---|---|---|---|---|
| $\beta-SiO_2$ | 43.92 | $19.39\times10^{-3}$ | $9.67\times10^5$ | −18054 | 298～847 |
| $\alpha-SiO_2$ | 58.95 | 5.02×10-3 | 0 | −18611 | 847～1666 |

已知低温型变体 β-石英的生成热 $\Delta H^0_{298}=911.5$kJ/mol。求高温型变体 α-石英的生成热。

7.6　按热力学计算 $Ca(OH)_2$ 的脱水温度时多少？实测的脱水温度为823K，计算值与实测值的误差是多少？

7.7　石英玻璃反玻璃化过程有以下反应

$$SiO_2(玻璃) \rightarrow SiO_2(石英)$$

$$SiO_2(玻璃) \rightarrow SiO_2(方石英)$$

$$SiO_2(玻璃) \rightarrow SiO_2(鳞石英)$$

计算各反应的 $\Delta G_T^0$ 在298～1000K区间内的变化值，并作 $\Delta G_T^0$－$T$ 系统图，从热力学的观点分析石英玻璃反玻璃化反应。石英玻璃反玻璃化的最初生成物事实上是方石英，这与热力学计算结果事都矛盾，为什么？

7.8　由氧化铝粉与石英粉，以 $Al_2O_3$ ∶ $SiO_2$ ＝3∶2配比混合成原始料来合成莫来石 $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$，应在固相反应形式下进行，应将系统加温到多少合适？

7.9　碳酸钙的加热分解：$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$。试用热力学势函数法求分解反应的 $\Delta G_r^D$ 及分解温度？

7.10　试用热力学的方法从理论上分析 $LiCO_3$ 的分解温度。

7.11　氮化硅粉可用于制造性能极好的氮化硅陶瓷，由硅粉与氮气在1623K剧烈反应而生成氮化硅粉，试计算硅粉氮化时的热效应。

7.12　计算固体SiC在2000K下是否具有显著的挥发？SiC在2000K时，可能出现如下四种情况：

$$SiC(固) = Si(气) + C(气)$$

$$SiC(固) = Si(气) + C(固)$$

$$SiC(固) = Si(液) + C(气)$$

$$SiC(固) = Si(液) + C(液)$$

7.13　SiC是高温导体、金属陶瓷、磨料等不可缺少的原料，以硅石和焦炭为原料制备碳化硅，反应方程：$SiO_2 + 3C = SiC + 2CO$。试用 $\Delta G^D = \Delta H^D - T\Delta S$ 的方法计算 $\Delta G^D$ 及平衡常数，从理论上分析该反应在什么温度下才能进行？

7.14　$\gamma$－$Al_2O_3$ 转变为 $\alpha$－$Al_2O_3$ 的多晶转变温度为1273K，试计算 $\alpha$－$Al_2O_3$ 和 $\gamma$－$Al_2O_3$ 在转变点(1273K)的 $\Phi'_T$ 值，并分析计算结果说明什么。

7.15　白云石($CaMg[CO_3]_2$)分解反应有下述四种可能：

$$(Ca, Mg)(CO_3) = CaO + MgO + 2CO_2$$

$$(Ca, Mg)(CO_3) = MgO + CO_2 + CaCO_3$$

$$(Ca, Mg)(CO_3) = CaO + CO_2 + MgCO_3$$

$$(Ca, Mg)(CO_3) = MgCO_3 + CaCO_3$$

根据热力学数据(或热化学数据)，计算在25～800℃温度区间内的上述四种反应的自由能的变化，以此分析四种可能发生的反应中，实际发生分解过程的是哪个反应？

# 第8章 相平衡

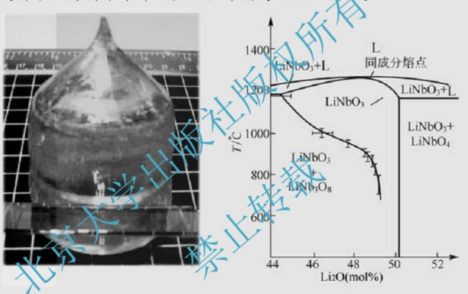



| 知识要点 | 掌握程度 | 相关知识 | 应用方向 |
| --- | --- | --- | --- |
| 无机非金属系统相平衡特点 | 熟练掌握 | 相平衡的基本概念、相律、凝聚系统相平衡的研究方法 | 相图基本概念在凝聚系统中的描述 |
| 单元系统 | 重点掌握 | 单元凝聚系统相图的研究方法、克拉贝龙-克劳修斯方程、常见的单元系统相图 | 相图理论在单元凝聚体系中的研究与应用 |
| 二元系统 | 重点掌握 | 二元凝聚系统相图类型、重要规则、常见的二元系统相图 | 相图理论在二元凝聚体系中的研究与应用 |
| 三元系统 | 重点掌握 | 三元凝聚系统相图类型、重要规则、常见的二元系统相图 | 相图理论在三元凝聚体系中的研究与应用 |

## 导入案例

无机新材料的开发，一般都是根据所要求的性能确定其矿物组成。若根据所需要的矿物组成由相图来确定其配料范围，可以大大缩小实验范围，节约人力物力，取得事半功倍的效果。因此，相图对于材料科学工作者的作用就如同航海图对于航海家一样重要。相图在材料的研究或实际应用生产中应用广泛，起着重要的指导作用。

铌酸锂($LiNbO_3$)晶体是目前用途最广泛的铁电晶体材料，居里点1210℃，自发极化强度$50\times10^{-6}C/cm^2$。经过极化处理的铌酸锂晶体具有压电、铁电、光电、非线性光学、热电等多性能的材料。其生产方法是：提拉法以碳酸锂、五氧化二铌为原料制备铌酸锂，将碳酸锂和五氧化二铌放入铂金坩埚中，沿(001)方向生长晶体。为得到优质无色透明圆柱体，必须在晶体生长的两个方向的两个端面的温度略高于居里温度时，再加一个适当大小的电场，形成晶体后将晶体冷却至室温，即制得铌酸锂晶体。






按$Nb_2O_5/Li_2O$的摩尔比1∶1配料，生长出来的单晶往往由于温度的波动在内部出现许多生长条纹，晶体的光学性质不好。经过对相图的研究发现$Nb_2O_5/Li_2O=1:1$(摩尔比)并不是$LiNbO_3$晶体的同成分熔点组成，而是处在偏离同成分熔点的富$Li_2O$区(如$Li_2O-Nb_2O_5$二元相图)。用Raman光谱准确测定$LiNbO_3$晶体的同成分熔点组成为48.6mol%$Li_2O$。用此同成分熔点组成配料，然后进行晶体生长，则所获得的晶体其光学均匀性比用化学配比生长的晶体提高两个数量级。

相平衡是研究物质在多相体系中的相平衡问题，即研究在多相体系中物质状态如何随温度、压力、组分的浓度等因素变化而改变的规律。根据实验结果，以温度、压力、组分浓度作坐标，绘制几何图形来描述这些平衡状态下的变化关系，这种图形称为相平衡图，或叫相图或状态图。根据相图我们可以知道，某一组成的系统，在指定条件下达到平衡时，系统中存在相的数目、组成及相对数量。

## 8.1 无机非金属系统相平衡特点

1876年吉布斯以严谨的热力学为工具，推导了多相平衡体系的普通规律——相律。硅

酸盐系统的相平衡与以气、液相为主的一般化工生产中所涉及的平衡体系相比，具有自己的特殊性。在学习具体系统之前，有必要根据硅酸盐体系的特点，先对硅酸盐系统中的组分、相及相律的运用分别加以具体讨论，以便建立比较明确的概念。

### 8.1.1 相平衡的基本概念、相律

1. 系统

选择的研究对象称为系统。系统以外的一切物质都称为环境。例如，在硅碳棒炉中烧制压电陶瓷 PZT，那么 PZT 就是研究对象，即 PZT 为系统。炉壁、垫板和炉内的气氛均为环境。如果研究 PZT 和气氛的关系，即 PZT 和气氛为系统，其他为环境。所以系统是人们根据实际研究情况而确定的。

当外界条件不变时，如果系统的各种性质不随时间而改变，则这系统就处于平衡状态。凡是能够忽略气相影响，只考虑液相和固相的系统称凝聚系统。一般地讲，无机非金属系统属于凝聚系统。但必须指出，有些无机非金属系统，气相是不能忽略的，不能按一般凝聚系统对待。

2. 相

相是指在系统内部物理和化学性质完全均匀的一部分。相和相之间有分界面，各相可以用机械方法加以分离，越过界面时性质发生突变。相和物质的数量多少无关，和物质是否连续无关。一个系统中所含相的数目叫相数，用符号 $P$ 表示。按照相数的不同，系统可分为单相系统、两相系统、三相系统等。含有两相以上的系统称为多相系统。

相有下面几种特征：

(1) 一个相中不一定只含一种物质，可以包含几种物质，即几种物质可以形成一个相。如空气中含有多种成分，但在常压下是一个相。凡是能够以任何比例混合的不同气体都可以形成一个相。纯液体或真溶液也是一个相。如食盐水溶液，虽然它含有 NaCl 和水两种物质，但仍然组成一个液相。但如果两个固体互溶程度有限或两液体互溶程度有限，那么这两固体或两液体混合时，若超过其互溶程度，体系中就不是一个相而是两相了。

(2) 一种物质可以有几个相。例如水可有固相(冰)、液相(水)和气相(水汽)，碳可能是金刚石也可能是石墨。金刚石和石墨是不同的相。

(3) 一个相可以连续成一个整体，也可以不连续，如水中的许多冰块，所有冰块的总和为一相(固相)。

总之，气相只能一个相，不论多少种气体混在一起都一样形成一个气相。液体可以是一个相，也可以是两个相(互溶程度有限时)。固体如果是连续固溶体为一相；其他情况下，一个固体物质是一个相。

在无机非金属材料系统相平衡中经常会遇到以下各种情况。

(1) 形成机械混合物。几种物质形成的机械混合物，不管其粉磨得多细，都不可能达到相所要求的微观均匀，因而都不能视为单相。有几种物质就有几个相。玻璃的配合料、制备好的陶瓷坯釉料均属于这种情况。在低共熔温度下从具有低共熔组成的液相中析出的低共熔混合物是几种晶体的混合物。

(2) 生成化合物。组分间每生成一个新的化合物，即形成一种新相。当然，根据独立组分的定义，新化合物的生成，不会增加系统的独立组分数。

(3) 形成固溶体。由于在固溶体晶格上各组分的化学质点是随机均匀分布的，其物理性质和化学性质符合相的均匀性要求，因而几个组分间形成的固溶体为一个相。

(4) 同质多晶现象。在无机非金属材料中，这是极为普遍的现象。同一物质的不同晶型(变体)虽具有相同化学组成，但由于其晶体结构和物理性质不同，因而分别各自成相。有几种变体即有几个相。

(5) 硅酸盐高温熔体。组分在高温下熔融所形成的熔体，即硅酸盐系统中的液相，一般表现为单相。如发生液相分层，则在熔体中有两个相。

(6) 介稳变体。介稳变体是一种热力学非平衡态，一般不出现于相图。鉴于在无机非金属材料系统中，介稳变体实际上经常产生，为了实用上的方便，在某些一元、二元系统中，也可能将介稳变体及由此而产生的介稳平衡的界线标示于相图上。这种界线一般不用实线，而用虚线表示，以与热力学平衡态相区别。

3. 组分、独立组分

组分(或组元)是指系统中每一个可以单独分离出来，并能独立存在的化学纯物质。例如在盐水溶液中，NaCl 和 $H_2O$ 都是物种，因为它们都能分离出来并独立存在，而 $Na^+$、$Cl^-$、$H^+$、$OH^-$ 等离子就不是物种，因为它们不能独立存在。决定一个相平衡系统的成分所必需的最少物种(组元)数称为独立组元数，用符号 $C$ 表示。通常把具有 $n$ 个独立组元的系统称为 $n$ 元系统。只有在特定条件下，独立组元和组元的含义才是相同的。



在系统中如果不发生化学反应，则化学物质种类=独立组元数。例如砂糖和砂子混在一起，不发生反应，则物种数为2，独立组元数也是2。盐水，也不发生化学反应，所以物种数为2，独立组元数也是2。

在系统中若存在化学反应，则每个独立化学反应都建立一个化学反应平衡关系式，就是一个化学反应平衡常数 $K$。当体系中有 $n$ 个物种(即 $n$ 种物质)，并且存在一个化学平衡时，于是就有$(n-1)$个物种的组成可以任意指定，余下一个物种的组成由化学平衡常数 $K$ 来确定，不能任意改变了。所以，在一个体系中若发生一个独立的化学反应，则独立组元数就比物种数减少一个，用通式表示：独立组元数＝物种数－独立化学平衡关系式数。例如由 $CaCO_3$ 加热分解，$CaCO_3$、CaO、$CO_2$ 组成的系统，在高温时发生如下反应并建立平衡：

$$CaCO_3(固) \Leftrightarrow CaO(固) + CO_2(气)$$

三种物质在一个温度压力下建立平衡关系，有一个化学反应关系式，有一个独立的化学反应平衡常数。所以独立组元数＝3－1＝2。按照独立组分数目的不同，可将系统分为单元系统、二元系统、三元系统等。

如果一个系统中，同一相内存在一定的浓度关系，则独立组元数为：独立组元数＝物种数－独立化学平衡关系式数－独立浓度关系数。例如 $NH_4Cl(s)$分解为 $NH_3(g)$与 $HCl(g)$达平衡的系统中，因为 $NH_3(g)$和 $HCl(g)$存在浓度关系 $n_{HCl}=n_{NH_3}$(摩尔比为 1∶1)。所以独立组元数＝3－1－1＝1。必须注意，只考虑同一相中这种浓度关系。

在无机非金属材料系统中经常采用氧化物(或某种化合物)作为系统的组分，如 $SiO_2$ 一元系统，$Al_2O_3$－$SiO_2$ 二元系统，CaO－$Al_2O_3$－$SiO_2$ 三元系统等。值得注意的是，硅酸盐物质的化学式习惯上往往以氧化物形式表达，如硅酸二钙写成 $2CaO \cdot SiO_2$($C_2S$)。我们研究 $C_2S$ 的晶型转变时，不能把它视为二元系统。因为 $C_2S$ 是一种新的化学物质，而不是

CaO 和 $SiO_2$ 的简单混合物，具有自己的化学组成和晶体结构，因而具有自己的化学性质和物理性质。根据相平衡中组分的概念，对它单独加以研究时，它应该属于一元系统。同理，$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 - SiO_2$ 系统是一个二元系统，而不是三元系统。

4. 自由度

在一定范围内，可以任意改变而不引起旧相的消失和新相产生的独立变数称为自由度，平衡系统的自由度数以符号 $F$ 表示。这些变量主要指组分(即浓度)、温度和压力等。一个系统中有几个独立变数就有几个自由度。按照自由度数可对系统进行分类，$F=0$，叫无变量系统；$F=1$，叫单变量系统；$F=2$，叫双变量系统等。

5. 相律

多相系统中自由度数($F$)、独立组分数($C$)、相数($P$)和对系统平衡状态能够发生影响的外界因素之间有如下关系：

$$F=C-P+2$$

式中，$F$ 为自由度数；$C$ 为独立组分数；$P$ 为相数；2 为温度和压力这两个影响系统平衡的外界因素。



无机非金属材料系统的相平衡属不含气相或气相可以忽略的凝聚系统。大多数无机非金属材料物质属难熔化合物，挥发性很小，压力这一平衡因素可以忽略(如同电场、磁场对一般热力学体系相平衡的影响可以忽略一样)，我们通常是在常压(即压力为一大气压的恒值)下研究材料和应用相图的，因而相律在凝聚系统中具有如下形式：

$$F=C-P+1$$

本章在讨论二元及其以上的系统时均采用上述相律表达式。虽然相图上没有特别标明，但应理解为是在外压为一大气压下的等压相图，并且即使外压变化，只要变化不是太大，对系统的平衡不会有多大影响，相图图形仍然适用。对于一元凝聚系统，为了能充分反映纯物质的各种聚集状态(包括超低压的气相和超高压可能出现的新晶型)，我们并不把压力恒定，而是仍取为变量，这是需要注意的。

### 8.1.2 凝聚系统相平衡的研究方法

研究凝聚系统相平衡，其本质是通过测量系统发生相变时物理化学性质或能量的变化(如温度和反应热等)来确定相图的。下面介绍凝聚系统相平衡两种基本的研究方法。

1. 淬冷法(静态法)

淬冷法是测定凝聚系统相图中用得最广泛的一种方法。将一系列不同组成的试样在选定的不同温度下长时间保温，使之达到该温度和组成条件下的热力学平衡状态，然后将试样迅速淬冷，以便把高温的平衡状态在低温下保存下来，再用适当手段对其中所包含的平衡各相进行鉴定，据此制作相图。淬冷法装置示意如图 8.1 所示。在高温充分保温的试样，用大电流熔断悬丝，让试样迅速掉入炉子下部的淬冷容器中淬冷。由于相变来不及进行，因而冷却后的试样就保持了高温下的平衡状态。然后用 XRD、OM、SEM 等测试手段对淬冷试样进行物相鉴定，以确定试样在高温所处的平衡状态。将测定结果记入相图中相对位置上，即可绘出相图。高温下系统中的液相经急速淬冷后转变为玻璃体，而晶体则以原有晶型保存下来，图 8.2 所示为一个最简单的二元相图是如何用淬冷法测定的。

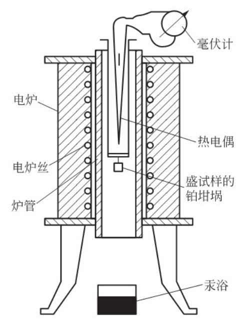



图 8.1 淬冷法装置示意

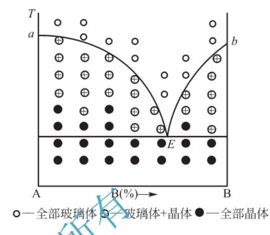



图 8.2 淬冷法测定相图示意



系统状态点处于液相线 $aE$、$bE$ 以上的所有试样，经淬冷处理后，仅能观察到玻璃体；系统状态点处于液相线和固相线之间的两相区的所有淬冷试样，可以观察到 A 晶体(或 B 晶体)与玻璃体；而在低共熔温度以下恒温的所有淬冷试样，可以检定出 A 晶体与 B 晶体，但没有玻璃体。显然，用这样的方法确定相图上液相线与固相线的位置，试验点必须足够多。因此，用淬冷法制作一张凝聚系统相图，其工作量是相当大的。

淬冷法的最大优点是准确度高，因为试样经长时间保温比较接近于平衡状态，淬冷后在室温下又可对试样中平衡共存的相数、各相的组成、形态和数量直接进行测定。但对某些相变速度特别快的系统，淬冷难以完全阻止降温过程中发生新的相变化，此方法就不能适用。

2. 热分析法(动态法)

热分析法中最常用的是冷却曲线(或加热曲线)法及差热分析法。

冷却曲线法系通过测定系统冷却过程中的温度-时间曲线来判断相变温度。系统在环境温度恒定的自然冷却过程中，如果没有相变发生，其温度-时间曲线是连续的；如果有相变发生，则相变伴随的热效应将会使曲线出现折点或水平段，相变温度即可根据折点或水平段出现的温度加以确定。图 8.3 所示为具有一个低共熔点的简单二元相图是如何用冷却曲线法测定的。

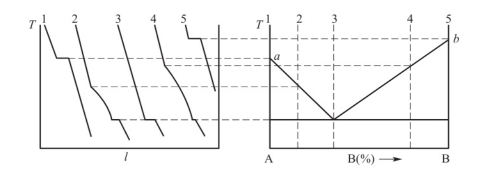



图 8.3 用冷却曲线法测定简单二元系统相图

如果相变热效应很小，冷却曲线上的折点不明显，可以采用灵敏度较高的差热分析法。

差热分析的原理是将被测试样及一参比物(无任何相变发生的惰性物质)放在相同热环境中,在程序控温下以相同速度升温。如果试样中没有相变产生的热效应,则被测试样与参比物应具有相同的温度。反之,试样与参比物之间就会产生温差。这个温差可以被差热分析仪中的差热电偶检测到。因此,通常所称的差热曲线实际上是温差-温度曲线。根据差热曲线上峰或谷的位置,可以判断试样中相变发生的温度。

热分析法正好与静态法相反,适用于相变速度快的体系,而不适用于相变缓慢,容易过冷过热的系统。热分析法的最大优点是简便,不像淬冷法那样费时费力,缺点则由于本质上是一种动态法,不像静态法那样更符合相平衡的热力学要求,所测得的相变温度实际上是近似值。此外,热分析法只能测出相变温度,不能确定相变前后的物相,要确定物相,仍需要其他方法的配合。

## 8.2 单 元 系 统



单元系统中只有一种组分,不存在浓度问题,影响系统的平衡因素只有温度和压力,因此单元系统相图是用温度和压力两个坐标表示的。

单元系统中 $C=1$,相律 $F=C-P+2=3-P$。系统中的相数不可能少于一个,因此单元系统的最大自由度为 2,这两个自由度即温度和压力;自由度最少为零,所以系统中平衡共存的相数最多三个,不可能出现四相平衡或五相平衡状态。

在单元系统中,系统的平衡状态取决于温度和压力,只要这两个参变量确定,则系统中平衡共存的相数及各相的形态,便可根据其相图确定。因此相图上的任意一点都表示了系统的一定平衡状态,称之为"状态点"。

### 8.2.1 单元系统的研究方法

1. 水的相图

单元系统相图是温度和压力的 $P-T$ 图。图上不同的几何要素(点、线、面)表达系统的不同平衡状态。图 8.4 是水的相图,整个图面被三条曲线划分为三个相区 *cob*,*coa* 及 *boa*,分别代表冰、水、汽的单相区。在这三个单相区内,显然温度和压力都可以在相区范围内独立改变而不会造成旧相消失或新相产生,因而自由度为 2。我们称这时的系统是双变量系统,或说系统是双变量的。把三个单相区划分开来的三条界线代表了系统中的两相平衡状态:*oa* 代表水气两相平衡共存,因而 *oa* 线实际上是水的饱和蒸气压曲线(蒸发曲线);*ob* 代表冰气两相的平衡共存,因而 *ob* 线实际上是冰的饱和蒸气压曲线(升华曲线);*oc* 则代表冰水两相平衡共存,因而 *oc* 线是冰的熔融曲线。在这三条界线上,显然在温度和压力中只有一个是独立变量,当一个参数独立变化时,另一参量必须沿着曲线指示的数值变化,而不能任意改变,才能维持原有的两相平衡,否则必然造成某一相的消失。因而此时系统的自由度为 1,是单变量系统。三个单相区,三条界线会聚于 *o* 点,*o* 点是一个三相点,反映了系统中冰、水、汽的三相平衡共存状态。三相点的温度和压力是恒定的。要想保持系统的

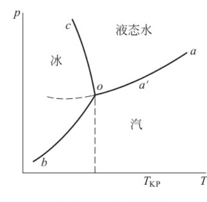


图 8.4 水的相图

这种三相平衡状态，系统的温度和压力都不能有任何改变，否则系统的状态点必然要离开三相点，进入单相区或界线，从三相平衡状态变为单相或两相平衡状态，即从系统中消失一个或两个旧相。因此，此时系统的自由度为零，处于无变量状态。

水的相图是一个生动的例子，说明相图如何用几何语言把一个系统所处的平衡状态直观而形象化地表示出来。只要知道了系统的温度、压力，即只要确定了系统的状态点在相图上的位置，我们便可以立即根据相图判断出此时系统所处的平衡状态，有几个相平衡共存，是哪几个相。

在水的相图上值得一提的是冰的熔点。曲线 $oc$ 向左倾斜，斜率为负值，这意味着压力增大，冰的熔点下降。这是由于冰融化成水时体积收缩而造成的。$oc$ 的斜率可以根据克拉贝龙-克劳修斯(Clapeyron - Clausius)方程计算：$\frac{dP}{dT}=\frac{\Delta H}{T\Delta V}$。冰融化成水时吸热 $\Delta H>0$，而体积收缩 $\Delta V<0$，因而造成 $\frac{dP}{dT}<0$。像冰这样熔融时体积收缩的物质并不多，统称为水型物质。铋、镓、锗、三氯化铁等少数物质属于水型物质。大多数物质熔融时体积膨胀，相图上的熔点曲线向右倾斜，压力增加，熔点升高。这类物质统称之为硫型物质。

2. 具有同质多晶转变的单元系统相图

图 8.5 是具有同质多晶转变的单元系统相图的一般形式。图上的实线把相图划分为四个区：$ABF$ 是低温稳定的晶型Ⅰ的单相区；$FBCE$ 是高温稳定的晶型Ⅱ的单相区；$ECD$ 是液相(熔体)区；低压部分的 $ABCD$ 是气相区。把两个单相区划分开来的曲线代表了系统两相平衡状态：$AB$，$BC$ 分别是晶型Ⅰ和晶型Ⅱ的升华曲线；$CD$ 是熔体的蒸气压曲线；$BF$ 是晶型Ⅰ和晶型Ⅱ之间的晶型转变线；$CE$ 是晶型Ⅱ的熔融曲线。代表系统中三相平衡的三相点有两个：$B$ 点代表晶型Ⅰ、晶型Ⅱ和气相的三相平衡；$C$ 点表示晶型Ⅱ、熔体和气相的三相平衡。

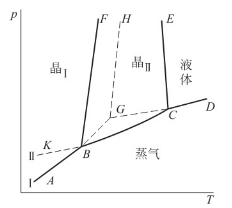



**图 8.5　具有同质多晶转变的单元系统相图**



图上的虚线表示系统中可能出现的各种介稳平衡状态(在一个具体单元系统中，是否出现介稳状态，出现何种形式的介稳状态，依组分的性质而定)。$FBGH$ 是过热晶型Ⅰ的单相区，$HGCE$ 是过冷熔体的介稳单相区，$BGC$ 和 $ABK$ 是过冷蒸气的介稳单相区，$KBF$ 是过冷晶型Ⅱ的介稳单相区。把两个介稳单相区划分开的虚线代表了相应的介稳两相平衡状态：$BG$ 和 $GH$ 分别是过热晶型Ⅰ的升华曲线和熔融曲线；$GC$ 是过冷熔体的蒸气压曲线；$KB$ 是过冷晶型Ⅱ的蒸气压曲线。三个介稳单相区会聚的 $G$ 点代表过热晶型Ⅰ、过冷熔体和气相之间的三相介稳平衡状态，是一个介稳三相点。

3. 可逆(双向)多晶转变与不可逆(单向)多晶转变

从热力学观点来看，多晶转变分为可逆(双向)多晶转变与不可逆(单向)多晶转变。图 8.5所示为可逆多晶转变。为便于分析，再将这种类型的相图表示于图 8.6。图 8.6 中 2 点是过热晶型Ⅰ的蒸气压曲线与过冷液体蒸气压曲线的交点。由图可知，在不同压力条件下，点 2 相当于晶型Ⅰ的熔点，点 1 为晶型Ⅰ和晶型Ⅱ的转变点，点 3 为晶型Ⅱ的熔点。忽略压力对熔点和转变点的影响，其转变关系可用下式表达：



晶型Ⅰ⇔晶型Ⅱ⇔熔体

这类转变相图的特点是，晶型Ⅰ和晶型Ⅱ均有自己稳定存在的温度范围。从图中可以看出，蒸气压比较小(相图中实线)的相是稳定相，而蒸气压较大(相图中虚线)的相是介稳相。另一显著特点是，晶型转变的温度低于两种晶型的熔点。

图 8.7 是具有不可逆(单向)多晶转变的单元相图。在相应的不同压力条件下，点 1 是晶型Ⅰ的熔点，点 2 是晶型Ⅱ的熔点，点 3 是多晶转变点。然而，这个三相点实际上是得不到的，因为晶体不可能过热而超过其熔点。

图 8.7 可见，晶型Ⅱ的蒸气压在整个温度范围内高于晶型Ⅰ，处于介稳状态，随时都有转变为晶型Ⅰ的倾向。但要获得晶型Ⅱ，必须先将晶型Ⅰ熔融，然后使它过冷，而不能直接加热晶型Ⅰ来得到。其转变关系表达如下：

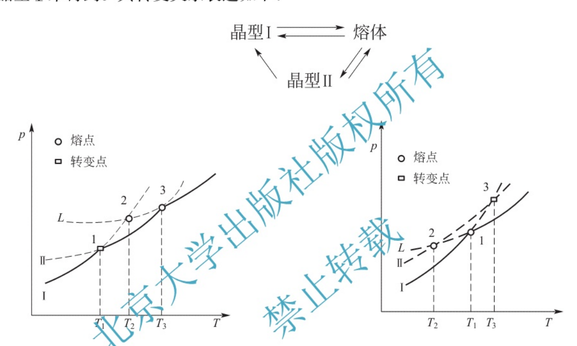





**图 8.6 具有可逆多晶转变的单元相图**　　**图 8.7 具有不可逆多晶转变的单元相图**

可以看出，这类多晶转变的特点，一是晶型Ⅱ没有自己稳定存在的温度范围，二是多晶转变的温度高于两种晶型的熔点。

$SiO_2$ 的各种变体之间的转变大部分属于可逆多晶转变。β—$C_2S$ 和 γ—$C_2S$ 为不可逆转变，只能 β—$C_2S$→γ—$C_2S$，而 γ—$C_2S$ 不能直接转变为 β—$C_2S$。

### 8.2.2 单元系统相图应用

1. $SiO_2$ 系统相图的应用

$SiO_2$ 是自然界分布极广的物质。它的存在形态很多，以原生态存在的有水晶、脉石英、玛瑙，以次生态存在的则有砂岩、蛋白石、玉髓、燧石等，此外尚有变质作用的产物如石英岩等。$SiO_2$ 在工业上应用极为广泛。透明水晶可用来制造紫外光谱仪棱镜、补色器、压电元件等。而石英砂则是玻璃、陶瓷、耐火材料工业的基本原料，特别是在熔制玻璃和生产硅质耐火材料中用量更大。

$SiO_2$ 的一个最重要的性质就是其多晶性。实验证明，在常压和有矿化剂(或杂质)存在时，$SiO_2$ 能以七种晶相、一种液相和一种气相存在。近年来，随着高压实验技术的进步又相继发现了新的 $SiO_2$ 变体。$SiO_2$ 系统是具有复杂多晶转变的单元系统。$SiO_2$ 变体之间的转

变已在3.4.5节中有述。

根据转变时的速度和晶体结构发生变化的不同，可将变体之间的转变分为两类。

一级转变(重建型转变)。如石英、鳞石英与方石英之间的转变。此类转变由于变体之间结构差异大，转变时要打开原有化学键，重新形成新结构，所以转变速度很慢。通常这种转变由晶体的表面开始逐渐向内部进行。因此，必须在转变温度下保持相当长的时间才能实现这种转变。要使转变加快，必须加入矿化剂。由于这种原因，高温型的 $SiO_2$ 变体经常以介稳状态在常温下存在，而不发生转变。

二级转变(位移型转变或叫高低温型转变)。如同系列中 α、β、γ 形态之间的转变。各变体间结构差别不大，转变时不需打开原有化学键，只是原子发生位移或 Si—O—Si 键角稍有变化，转变速度迅速而且是可逆转变，转变在一个确定的温度下在全部晶体内部发生。

$SiO_2$ 发生晶型转变时，必然伴随体积的变化，表8-1列出了多晶转变体积变化的理论值，(+)指标膨胀，(-)表示收缩。

从表8-1中可以看出，一级变体之间的转变以 α-石英→α-鳞石英时体积变化最大；二级变体之间的转变以方石英的体积变化最大，鳞石英的体积变化最小。必须指出，一级转变虽然体积变化大，但由于转变速度慢、时间长，体积效应的矛盾不突出，对工业生产影响不大。而位移型转变虽然体积变化小，但由于转变速度快，对工业生产影响很大。

**表8-1　$SiO_2$ 多晶转变时体积变化**

| 一级变体间的转化 | 计算采取的温度/℃ | 在该温度下转变时体积效应/% | 二级变体间的转化 | 计算采取的温度/℃ | 在该温度下转变时体积效应/% |
|---|---|---|---|---|---|
| α-石英→α-鳞石英 | 1000 | +16.0 | β-石英→α-石英 | 573 | +0.82 |
| α-石英→α-方石英 | 1000 | +15.4 | γ-鳞石英→β-鳞石英 | 117 | +0.2 |
| α-石英→石英玻璃 | 1000 | +15.5 | β-鳞石英→α-鳞石英 | 163 | +0.2 |
| 石英玻璃→α-方石英 | 1000 | -0.9 | β-方石英→α-方石英 | 150 | +2.8 |



图8.8是 $SiO_2$ 相图，图中给出了各变体的稳定范围以及它们之间的晶型转化关系，$SiO_2$ 各变体及熔体的饱和蒸气压极小(2000K时仅 $10^{-7}$MPa)，相图上的纵坐标是故意放大的，以便于表示各界线上的压力随温度的变化趋势。

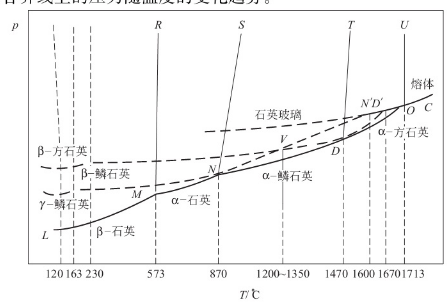



**图8.8　$SiO_2$ 系统相图**

此相图的实线部分把全图划分成六个单相区，分别代表了β-石英，α-石英，α-鳞石英，α-方石英，$SiO_2$ 高温熔体及 $SiO_2$ 蒸气六个热力学稳定态存在的相区。每两个相区之间的界线代表了系统中的两相平衡状态。如 $LM$ 代表了β-石英与 $SiO_2$ 蒸气之间的两相平衡，因而实际上是β-石英的饱和蒸气压曲线。$OC$ 代表了 $SiO_2$ 熔体与 $SiO_2$ 蒸气之间的两相平衡，因而实际上是 $SiO_2$ 高温熔体的饱和蒸气压曲线。$MR$、$NS$、$DT$ 是晶型转变线，反映了相应的两种变体之间的平衡共存。如 $MR$ 线表示出了β-石英与α-石英之间相互转变的温度随压力的变化。$OV$ 线则是α-方石英的熔融曲线，表示了α-方石英与 $SiO_2$ 熔体之间的两相平衡，每三个相区会聚的一点都是三相点。图中有四个三相点，如 $M$ 点是代表β-石英，α-石英与 $SiO_2$ 蒸气三相平衡共存的三相点，$O$ 点则是α-方石英，$SiO_2$ 熔体与 $SiO_2$ 蒸气的三相点。

如前所述，α-石英，α-鳞石英与α-方石英之间的晶型转变困难。而石英、鳞石英与方石英的高低温型，即α、β、γ型之间的转变则速度很快。只要不是非常缓慢的平衡加热或冷却，则往往会产生一系列介稳状态。这些可能发生的介稳态都用虚线表示在相图上。如α-石英加热到870℃时应转变为α-鳞石英，但如加热速度不是足够慢则可能成为α-石英的过热体，这种处于介稳态的α-石英可能一直保持到1600℃（$N'$点）直接熔融为过冷的 $SiO_2$ 熔体。因此 $NN'$实际上是过热α-石英的饱和蒸气压曲线，反映了过热α-石英与 $SiO_2$ 蒸气两相之间的介稳平衡状态。$DD'$则是过热α-鳞石英的饱和蒸气压曲线，这种过热的α-鳞石英可以保持到1670℃（$D'$点）直接熔融为 $SiO_2$ 过冷熔体。在不平衡冷却中，高温 $SiO_2$ 熔体可能不在1713℃结晶出α-方石英，而成为过冷熔体。虚线 $ON'$，在 $CO$ 的延长线上，是过冷 $SiO_2$ 熔体的饱和蒸气压曲线，反映了过冷 $SiO_2$ 熔体与 $SiO_2$ 蒸气两相之间的介稳平衡。α-方英冷却到1470℃时应转变为α-鳞石英，实际上却往往过冷到230℃转变成与α-方石英结构相近的β-方石英。α-鳞石英则往往不在870℃转变成α-石英，而是过冷到163℃转变为β-鳞石英，β-鳞石英在120℃下又转变成γ-鳞石英。β-方石英，β-鳞石英与γ-鳞石英虽然都是低温下的热力学不稳定态，但由于它们转变为热力学稳定态的速度极慢，实际上可以长期保持自己的形态。α-石英与β-石英在573℃下的相互转变，由于彼此间结构相近，转变速度很快，一般不会出现过热过冷现象。由于各种介稳状态的出现，相图上不但出现了这些介稳态的饱和蒸气压曲线及介稳晶型转变线，而且出现了相应的介稳单相区以及介稳三相点（如 $N'$，$D'$），从而使相图呈现出复杂的形态。



对 $SiO_2$ 相图稍加分析，不难发现，$SiO_2$ 所有处于介稳状态的变体（或熔体）的饱和蒸气压都比相同温度范围内处于热力学稳定态的变体的饱和蒸气压高。在一元系统中，这是一条普遍规律。这表明，介稳态处于一种较高的能量状态，有自发转变为热力学稳定态的趋势，而处于较低能量状态的热力学稳定态则不可能自发转变为介稳态。理论和实践都证明，在给定温度范围，具有最小蒸气压的相一定是最稳定的相，而两个相如果处于平衡状态，其蒸气压必定相等。

石英是硅酸盐工业上应用十分广泛的一种原料，因而 $SiO_2$ 相图在生产和科学研究中有重要价值。现举耐火材料硅砖的生产和使用作为一个例子。硅砖系用天然石英（β-石英）作原料经高温煅烧而成。如上所述，由于介稳状态的出现，石英在高温煅烧冷却过程中实际发生的晶体转变是很复杂的。β-石英加热至573℃很快转变为α-石英，而α-石英加热到870℃时并不是按相图指示的那样转变为鳞石英。在生产的条件下，它往往过热到1200～1350℃（过热α-石英饱和蒸气压曲线与过冷α-方石英饱和蒸气压曲线的交点 $V$，此点表示了这两个介稳相之间的介稳平衡状态）时直接转变为介稳的α-方石英（即偏方石英）。这种实

际转变过程并不是我们所希望的，我们希望硅砖制品中鳞石英含量越多越好，而方石英含量越少越好。这是因为在石英、鳞石英、方石英三种变体的高低温型转变中(即 α，β，γ 二级变体之间的转变)，方石英体积变化最大(2.8%)，石英次之(0.28%)，而鳞石英最小(0.2%)(表 8-1)。如果制品中方石英含量高，则在冷却到低温时由于 α-方石英转变成 β-方石英伴随着较大的体积收缩而难以获得致密的硅砖制品。那么，如何促使介稳的 α-方石英转变为稳定态的 α-鳞石英呢？生产上一般是加入少量氧化铁和氧化钙作为矿化剂。这些氧化物在 1000℃左右可以产生一定量的液相，α-石英和 α-方石英在此液相中的溶解度大，而 α-鳞石英在其中的溶解度小，因而，α-石英和 α-方石英不断溶入液相，而 α-鳞石英则不断从液相析出。一定量液相的生成，还可以缓解由于 α-石英转化为介稳态的 α-方石英时巨大的体积膨胀在坯体内所产生的应力(表 8-1)。虽然在硅砖生产中加入矿化剂，创造了有利的动力学条件，促成大部分介稳的 α-方石英转变成 α-鳞石英，但事实上最后必定还会有一部分未转变的方石英残留于制品中。因此，在硅砖使用时，必须根据 $SiO_2$ 相图制订合理的升温制度，防止残留的方石英发生多晶转变时将窑炉砌砖炸裂。

2. $ZrO_2$ 系统相图

$ZrO_2$ 相图图形(图 8.9)比 $SiO_2$ 相图要简单得多，这是由于 $ZrO_2$ 系统中出现的多晶现象和介稳状态不像 $SiO_2$ 系统那样复杂。$ZrO_2$ 有三种晶型，单斜 $ZrO_2$、四方 $ZrO_2$ 和立方 $ZrO_2$。它们之间具有如下的转变关系：

单斜 $ZrO_2$ 加热到 1200℃时转变为四方 $ZrO_2$，这个转变速度很快，并伴随 7%～9%的体积收缩。但在冷却过程中，四方 $ZrO_2$ 往往不在 1200℃转变成单斜 $ZrO_2$，而在 1000℃左右转变，即从相图上虚线表示的介稳的四方 $ZrO_2$ 转变成稳定的单斜 $ZrO_2$(图 8.10)。这种滞后现象在多晶转变中是经常可以观察到的。其膨胀曲线如图 8.11所示。由于其单斜型与四方型之间的晶型转变伴有显著的体积变化，造成 $ZrO_2$ 制品在烧成过程中容易开裂，生产上需采取稳定措施，通常是加入适量 CaO 或 $Y_2O_3$。在 1500℃以上四方 $ZrO_2$ 可以与这些稳定剂形成立方晶型的固

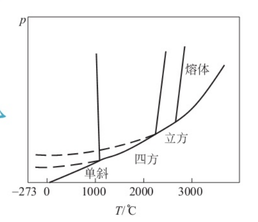


图 8.9 $ZrO_2$ 系统相图

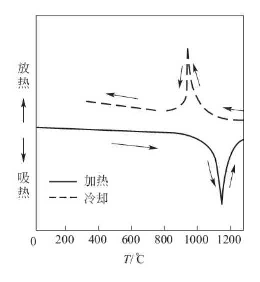


图 8.10 $ZrO_2$ 的 DTA 曲线

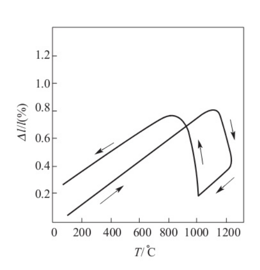


图 8.11 $ZrO_2$ 的膨胀曲线

溶体。在冷却过程中，这种固溶体不会发生晶型转变，没有体积效应，因而可以避免 $ZrO_2$ 制品的开裂。这种经稳定处理的 $ZrO_2$ 称为稳定化立方 $ZrO_2$。

3. $C_2S$ 系统相图

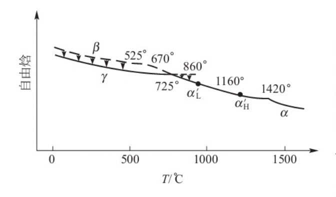



图 8.12　$C_2S$ 多晶转变图

硅酸盐水泥熟料，碱性矿渣及石灰质耐火材料中都含有大量的 $\beta-C_2S$(即 $2CaO \cdot SiO_2$)。$C_2S$ 有 $\alpha$、$\alpha'$(高温 $\alpha'_H$ 和低温 $\alpha'_L$)、$\beta$ 和 $\gamma$ 五种晶型，高温 $\alpha'_H$ 和低温 $\alpha'_L$ 相互转变温度为 1160℃，如图 8.12 所示。加热时晶型的转变次序为：$\gamma \xrightarrow{725℃} \alpha'_L \xrightarrow{1160℃} \alpha'_H \xrightarrow{1420℃} \alpha$，但冷却时转变次序为：$\alpha \xrightarrow{1420℃} \alpha'_H \xrightarrow{1160℃} \alpha'_L \xrightarrow{670℃} \beta \xrightarrow{525℃} \gamma$，综合列出如下：

$$\gamma-C_2S \underset{}{\overset{725℃}{\rightleftharpoons}} \alpha'_L-C_2S \overset{1160℃}{\rightleftharpoons} \alpha'_H-C_2S \overset{1420℃}{\rightleftharpoons} \alpha-C_2S \overset{2130℃}{\rightleftharpoons} 液相$$

$$\alpha'_L-C_2S \xrightarrow{670℃} \beta-C_2S \xrightarrow{525℃} \gamma-C_2S$$

由图可知，$\alpha'_L-C_2S$ 平衡冷却时，在 725℃ 可以转变为 $\gamma-C_2S$，但通常是过冷到 670℃ 左右转变为 $\beta-C_2S$。这是由于 $\alpha'_L-C_2S$ 与 $\beta-C_2S$ 结构和性质非常相近，而 $\alpha'_L-C_2S$ 与 $\gamma-C_2S$ 则相差较大(表 8-2)。



**表 8-2　$C_2S$ 多晶体特性**

| 晶型 | 结构类型 | 单位晶胞轴长 | X 射线特征谱 | 相对密度 | $N_g$ | $N_p$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $\alpha'_L-C_2S$ | 与低温型 $K_2SO_4$ 结构相似(略有变形) | $a=18.80$<br>$b=11.07$<br>$c=6.85$ | $d=2.78$，2.76，2.72 | 3.14 | 1.737① | 1.715① |
| $\beta-C_2S$ | 与低温型 $K_2SO_4$ 结构相似(略有变形) | $a=9.28$<br>$b=5.48$<br>$c=6.76$ | $d=2.778$，2.740，2.607 | 3.20 | 1.735 | 1.717 |
| $\gamma-C_2S$ | 橄榄石结构 | $a=5.091$<br>$b=6.782$<br>$c=11.371$ | $d=3.002$，2.728，1.928 | 2.94 | 1.654 | 1.442 |

① 此处的为 $\alpha'-C_2S$(未区分 $\alpha'_L$ 和 $\alpha'_H$ 型)。

表中单位晶胞轴，$\alpha'_L-C_2S$ 与 $\beta-C_2S$ 的 $c$ 轴相近，$a$ 轴与 $a$ 轴、$b$ 轴与 $b$ 轴接近为倍数关系，而 $\alpha'_L-C_2S$ 与 $\gamma-C_2S$ 相差较大。X 射线特征谱线(列出衍射最强的三根)的 $d$ 值，$\alpha'_L-C_2S$ 与 $\beta-C_2S$ 较接近，而与 $\gamma-C_2S$ 相差较大。$d$ 值相差较大，晶面指数不同，说明晶体(结构)形状不同。另外，结构类型和相对密度，光学指数 $N_g$、$N_p$，其 $\alpha'_L-C_2S$ 与 $\beta-C_2S$ 相同或相近，而 $\alpha'_L-C_2S$ 与 $\gamma-C_2S$ 不同或相差较大。

从上述可知，结构和性质方面，$\alpha'_L-C_2S$ 与 $\beta-C_2S$ 非常相近，而 $\alpha'_L-C_2S$ 与 $\gamma-C_2S$ 相

差较大，所以，$\alpha_L'-C_2S$ 常常转化为 $\beta-C_2S$。

$\beta-C_2S$ 与 $\gamma-C_2S$ 的转变是不可逆(单相)转变，同时 $\beta-C_2S$ 是介稳状态，具有的能量大于 $\gamma-C_2S$，从525℃(有的认为从600℃左右)开始转变为 $\gamma-C_2S$，发生体积膨胀(约增大9%)使 $C_2S$ 晶体粉碎，在生产上出现水泥熟料粉化。另外，$\beta-C_2S$ 具有凝胶性质，而 $\gamma-C_2S$ 没有胶凝性。因此，水泥熟料中如果发生这一转变，水泥质量就会下降，为了防止这一转变，在烧制硅酸盐水泥熟料时，必须采用急冷，使 $C_2S$ 以 $\beta-C_2S$ 型过冷的介稳状态存在，即使 $\beta-C_2S$ 来不及转变为 $\gamma-C_2S$，而以 $\beta-C_2S$ 型保持下来，另外，还可采用加入少量稳定剂(如：$P_2O_5$、$Cr_2O_3$、$V_2O_5$、BaO、$Mn_2O_3$ 等)的方法，使与介稳状态的 $\beta-C_2S$ 形成固溶体。稳定剂能溶入 $\alpha-C_2S$ 与 $\beta-C_2S$ 晶格内，使其晶格稳定，防止 $\beta-C_2S$ 转变为 $\gamma-C_2S$，使 $\beta-C_2S$ 在常温下成为稳定的。

## 8.3 二元系统



二元系统存在两种独立组分。在本节中，仅讨论无机非金属材料所涉及的凝聚系统。对于二元凝聚系统：

$$F=C-P+1=3-P$$

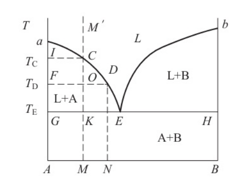
当 $F=0$，$P=3$ 即二元凝聚系统中可能存在的平衡共存的相数最多为三个。当 $P=1$；$F=2$，即系统的最大自由度数为2。对于凝聚系统不考虑压力的影响，这两个自由度显然指温度和浓度。二元凝聚系统相图是以温度为纵坐标，系统任一组分浓度为横坐标来绘制的。

### 8.3.1 二元凝聚系统相图类型和重要规则

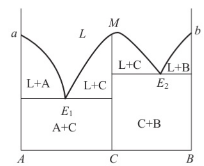
依系统中二组分之间的相互作用不同，二元凝聚系统相图可以分成若干基本类型(图8.13)。

1. 具有一个低共熔点的简单二元系统相图

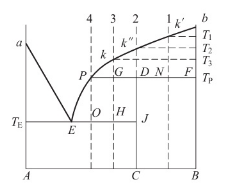
如图8.13(a)所示，图中的 $a$ 点是组分A的熔点，$b$ 点是组分B的熔点，$E$ 点是组分A和组分B的二元低共熔点。液相线 $aE$，$bE$ 和固相线 $GH$ 把整个相图划分成四个相区。相区中各点、线、面的含义见表8-3。



(a) 具有一个低共熔点的二元相图



(b) 生成一个一致熔融化合物的二元相图



(c) 生成一个不一致熔融化合物的二元相图

图8.13 二元相图类型

(d) 生成在固相分解的化合物的二元相图

(e) 生成在固相分解的化合物的二元相图

(f) 具有多晶转变的二元相图

(g) 具有多晶转变的二元相图

(h) 生成固溶体的二元相图

(i) 生成固溶体的二元相图

(j) 生成固溶体的二元相图

(k) 具有液相分层的二元相图

**图 8.13　二元相图类型(续)**



**表 8-3　相图 8.14(a)中各相区点、线、面的含义**

| 点、线、面 | 性质 | 相平衡 |
| --- | --- | --- |
| $aEb$ | 液相区，$P=1$，$F=2$ | L |
| $aT_EE$ | 固液共存，$P=2$，$F=1$ | L＋A |
| $EbH$ | 固液共存，$P=2$，$F=1$ | L＋B |
| $AGHB$ | 固相区，$P=2$，$F=1$ | A＋B |
| $aE$ | 液相线，$P=2$，$F=1$ | L⇔A |
| $bE$ | 液相线，$P=2$，$F=1$ | L⇔B |
| $E$ | 低共熔点，$P=3$，$F=0$ | L⇔A＋B |

掌握此相图的关键是理解 $aE$，$bE$ 两条液相线及低共熔点 $E$ 的性质。液相线 $aE$ 实质上是一条饱和曲线，任何富 A 高温熔体冷却到 $aE$ 线上的温度，即开始对组分 A 饱和而析出 A 晶体。同样，液相线 $bF$ 则是组分 B 的饱和曲线，任何富 B 高温熔体冷却到 $BE$ 线上的温度，即开始析出 B 晶体。$E$ 点处于这两条饱和曲线的交点，意味着 $E$ 点液相同时对组分 A 和组分 B 饱和。因而，从 $E$ 点液相中将同时析出 A 晶体和 B 晶体，此时系统中三相平衡，

$F=0$，即系统处于无变量平衡状态，因而低共熔点 $E$ 是此二元系统中的一个无变量点。$E$ 点组成称为低共熔组成，$E$ 点温度则称为低共熔温度。

现以组成为 M 的配料加热到高温完全熔融然后平衡冷却析晶的过程来说明系统的平衡状态如何随温度变化。将 $M$ 配料加热到高温的 $M'$ 点，因 $M'$ 处于 $L$ 相区，表明系统中只有单相的高温熔体(液相)存在。将此高温熔体冷却到 $T_c$ 温度，液相开始对组分 A 饱和，从液相中析出第一粒 A 晶体，系统从单相平衡状态进入两相平衡状态。根据相律，$F=1$，即为了保持这种两相平衡状态，在温度和液相组成二者之间只有一个是独立变量。事实上，A 晶体的析出，意味着液相必定是 A 的饱和溶液，温度继续下降时，液相组成必定沿着 A 的饱和曲线 $aE$ 从 $C$ 点向 $E$ 点变化，而不能任意改变。系统冷却到低共熔温度 $T_E$，液相组成到达低共熔点 $E$，从液相中将同时析出 A 晶体和 B 晶体，系统从两相平衡状态进入三相平衡状态。按照相律，此时系统的 $F=0$，系统是无变量的，即只要系统中维持着这种三相平衡关系，系统的温度就只能保持在低共熔温度 $T_E$ 不变，液相组成也只能保持在 $E$ 点的低共熔组成不变。此时，从 $E$ 点液相中不断按 $E$ 点组成中 A 和 B 的比例析出晶体 A 和晶体 B。当最后一滴低共熔组成的液相析出 A 晶体和 B 晶体后，液相消失，系统从三相平衡状态回到两相平衡状态，因而系统温度又可继续下降。

利用杠杆规则，我们还可以对析晶过程的相变化进一步做定量分析。在运用杠杆规则时，需要分清系统组成点、液相点、固相点的概念。系统组成点(简称系统点)取决于系统的总组成，是由原始配料组成决定的。在加热或冷却过程中，尽管组分 A 和组分 B 在固相与液相之间不断转移，但仍在系统内，不会逃出系统以外，因而系统的总组成是不会改变的。对于 $M$ 配料而言，系统状态点必定在 $MM'$ 线上变化。系统中的液相组成和固相组成是随温度不断变化的，因而液相点、固相点的位置也随温度而不断变化。把 $M$ 配料加热到高温的 $M'$ 点，配料中的组分 A 和组分 B 全部进入高温熔体，因而液相点与系统点的位置是重合的。冷却到 $T_c$ 温度，从 $C$ 点液相中析出第一粒 A 晶体，系统中出现了固相，固相点处于表示纯 A 晶体和 $T_c$ 温度的 $I$ 点。进一步冷却到 $T_D$ 温度，液相点沿液相线从 $C$ 点运动到 $D$ 点，从液相中不断析出 A 晶体，因而 A 晶体的量不断增加，但组成仍为纯 A，所以固相组成并无变化。随着温度的下降，固相点从 $I$ 点变化到 $F$ 点。系统点则沿 $MM'$ 从 $C$ 点变化到 $O$ 点。因为固液两相处于平衡状态，温度必定相同，因而任何时刻系统点、液相点、固相点三点一定处在同一条等温的水平线上($FD$ 线称为结线，它把系统中平衡共存的两个相的相点连接起来)，又因为固液两相系从高温单相熔体 $M'$ 分解而来，这两相的相点在任何时刻必定都分布在系统组成点两侧。以系统组成点为杠杆支点，运用杠杆规则可以方便地计算任一温度处于平衡的固液两相的数量。如在 $T_D$ 温度下的固相量和液相量，根据杠杆规则：

$$\frac{\text{固相量}}{\text{液相量}}=\frac{OD}{OF}$$

$$\frac{\text{固相量}}{\text{固液总量(原始配料量)}}=\frac{OD}{FD}$$

$$\frac{\text{液相量}}{\text{固液总量(原始配料量)}}=\frac{OF}{FD}$$

系统温度从 $T_D$ 继续下降到 $T_E$ 时，液相点从 $D$ 点沿液相线到达 $E$ 点，从液相中同时析出 A 晶体和 B 晶体，液相点停在 $E$ 点不动，但其数量则随共析晶过程的进行而不断减少，固相中则除了 A 晶体(原先析出的加 $T_E$ 温度下析出的)，又增加了 B 晶体，而且此时系统温

度不能变化，固相点位置必离开表示纯A的$G$点沿等温线$GK$向$K$点运动。当最后一滴$E$点液相消失，液相中的A、B组分全部结晶为晶体时，固相组成必然回到原始配料组成，即固相点到达系统点$K$。析晶过程结束以后，系统温度又可继续下降，固相点与系统点一起从$K$向$M$点移动。

上述析晶过程中固液相点的变化即结晶路程用文字叙述比较繁琐，常用下列简便的表达式表示：

$$\mathrm{M'}(\text{熔体})\xrightarrow[P=1,\ F=2]{\mathrm{L}}C[I,\ (\mathrm{A})]\xrightarrow[P=2,\ F=1]{\mathrm{L}\to\mathrm{A}}E(\text{到达})[G,\ \mathrm{A}+(\mathrm{B})]\xrightarrow[P=3,\ F=0]{\mathrm{L}\to\mathrm{A}+\mathrm{B}}$$
$$E(\text{消失})[K,\ \mathrm{A}+\mathrm{B}]$$

上面析晶路程的表达式中，$M'\to C\to E$表示液相的变化；箭头上方表示折晶、熔化或转熔的反应式；箭头下方表示相数和自由度；方括号内表示固相的变化，如［$I$，(A)］表示固相总组成点在$I$点，(A)表示晶体A刚要析出；［$G$，A+(B)］表示固相总组成点在$G$点，固相中有A晶体，B晶体刚要析出；［$K$，A+B］表示固相由A和B组成，总组成点在$K$。

平衡加热熔融过程恰是上述平衡冷却析晶过程的逆过程。若将组分A和组分B的配料$M$加热，则该晶体混合物在$T_E$温度下低共熔形成量组成的液相，由于三相平衡，系统温度保持不变，随着低共熔过程的进行，A、B晶相量不断减少，$E$点液相量不断增加。当固相点从$K$点到达$G$点，意味着B晶相已全部熔完，系统进入两相平衡状态，温度又可继续上升，随着A晶体继续熔入液相，液相点沿着液相线从$E$点向$C$点变化。加热到$T_c$温度，液相点到达$C$点，与系统点重合，意味着最后一粒A晶体在$I$点消失，A晶体和B晶体全部从固相转入液相，因而液相组成回到原始配料组成。



2. 生成一个一致熔融化合物的二元系统相图

一致熔融化合物是一种稳定的化合物。它与正常的纯物质一样具有固定的熔点，熔化时，所产生的液相与化合物组成一致，故称一致熔融。这类系统的典型相图如图8.13(b)所示。组分A与组分B生成一个一致熔融化合物C，M点是该化合物的熔点。曲线$aE_1$是组分A的液相线，$bE_2$是组分B的液相线，$E_1ME_2$则是化合物C的液相线。一致熔融化合物在相图上的特点是，化合物组成点位于其液相线的组成范围内，即表示化合物晶相的$CM$线直接与其液相线相交，交点$M$(化合物熔点)是液相线上的温度最高点。因此，$CM$线将此相图划分成两个简单分二元系统。$E_1$是A－C分二元的低共熔点，$E_2$是C－B分二元的低共熔点。讨论任一配料的结晶路程与上述讨论简单二元系统的结晶路程完全相同。原始配料如落在A－C范围，最终析晶产物为A和C两个晶相。原始配料位于C－B区间，则最终析晶产物为C和B两个晶相。

3. 生成一个不一致熔融化合物的二元系统相图

不一致熔融化合物是一种不稳定的化合物。加热这种化合物到某一温度便发生分解，分解产物是一种液相和一种晶相，二者组成与化合物组成皆不相同，故称不一致熔融。图8.13(c)是此类二元系统的典型相图。加热化合物C到分解温度$T_p$，化合物$C$分解为$P$点组成的液相和组分B的晶体。在分解过程中，系统处于三相平衡的无变量状态($F=0$)，因而$P$点也是一个无变量点，称为转熔点(又称回吸点、反应点)。相区中各点、线、面的含义见表8－4所列。

表 8-4 相图 8.14(c) 中相区中各点、线、面的含义

| 点、线、面 | 性质 | 相平衡 |
|---|---|---|
| $aEb$ | 液相线，$P=1$，$F=2$ | L |
| $aT_EE$ | 固液共存，$P=2$，$F=1$ | L+A |
| $EPDJ$ | 固液共存，$P=2$，$F=1$ | L+C |
| $bPT_P$ | 固液共存，$P=2$，$F=1$ | L+B |
| $DT_PBC$ | 两固相共存，$P=2$，$F=1$ | C+B |
| $AT_EJC$ | 两固相共存，$P=1$，$F=1$ | A+C |
| $aE$ | 共熔线，$P=2$，$F=1$ | L⇔A |
| $EP$ | 共熔线，$P=2$，$F=1$ | L⇔C |
| $bP$ | 共熔线，$P=2$，$F=1$ | L⇔B |
| $E$ | 低共熔点，$P=3$，$F=0$ | L⇔A+C |
| $P$ | 转熔点，$P=3$，$F=0$ | L+B⇔C |

需要注意，转熔点 $P$ 位于与 $P$ 点液相平衡的两个晶相 C 和 B 的组成点 $D$、$F$ 的同一侧，这是与低共熔点 $E$ 的情况不同的。不一致熔融化合物在相图上的特点是，化合物 $C$ 的组成点位于其液相线 $PE$ 的组成范围以外，即 $CD$ 线偏在 $PE$ 的一边，而不与其直接相交。因此，表示化合物的 $CD$ 线不能将整个相图划分为两个分二元系统。

该相图由于转熔点的存在而变得比较特殊，现将图 8.13(c) 中标出的 1、2、3、4 熔体的析晶路程分析如下，这四个熔体具有一定的代表性。

熔体 1 的析晶路程：

$$1(\text{熔体})\xrightarrow[P=1,\ F=2]{L}k[T_1,\ (B)]\xrightarrow[P=2,\ F=1]{L\to B}P(\text{到达})[T_P,\ \text{开始回吸 B}+(C)]$$

$$\xrightarrow[P=3,\ F=0]{L+B\to C}P(\text{消失})[N,\ B+C]$$

熔体 3 的析晶路程：

$$3(\text{熔体})\xrightarrow[P=1,\ F=2]{L}k[T_3,\ (B)]\xrightarrow[P=2,\ F=1]{L\to C}P(\text{到达})[T_p,\ \text{开始回吸 B}+(C)]\xrightarrow[P=3,\ F=0]{L+B\to C}$$

$$P(\text{离开})[D,\ \text{晶体 B 消失}+C]\xrightarrow[P=2,\ F=1]{L\to C}E(\text{到达})[J,\ C+(A)]\xrightarrow[P=3,\ F=0]{L\to A+C}$$

$E$(消失)[$H$，A+C]

熔体 2 的析晶路程：

$$2(\text{溶体})\xrightarrow[P=1,\ F=2]{L}k''[T_2,\ (B)]\xrightarrow[P=2,\ F=1]{L\to B}P(\text{到达})[T_P,\ \text{开始回吸 B}+(C)]$$

$$\xrightarrow[P=3,\ F=0]{L+B\to C}(\text{消失})[D,\ C(\text{液相与晶体 B 同时消失})]$$

熔体 4 的析晶路程：

$$4(\text{溶体})\xrightarrow[P=1,\ F=2]{L}P(\text{不停留})[D,\ (C)]\xrightarrow[P=2,\ F=1]{L\to C}E(\text{到达})[J,\ C+(A)]$$

$$\xrightarrow[P=3,\ F=0]{L\to A+C}E(\text{消失})[O,\ A+C]$$

以上四个熔体析晶路程，具有一定的规律性，现将其总结于表 8-5 中。

表 8-5 不同组成熔体的析晶规律

| 组成 | 在 $P$ 点的反应 | 析晶终点 | 析晶终相 |
| --- | --- | --- | --- |
| 组成在 $PD$ 之间 | L+B⇔C，B先消失 | $E$ | A+C |
| 组成在 $DF$ 之间 | L+B⇔C，$L_P$ 先消失 | $P$ | B+C |
| 组成在 $D$ 点 | L+B⇔C，B和 $L_P$ 同时消失 | $P$ | C |
| 组成在 $P$ 点 | 在 $P$ 点不停留 | $E$ | A+B |

4. 生成在固相分解的化合物的二元系统相图

化合物 $C$ 加热到低共熔温度 $T_E$ 以下的 $T_D$ 温度即分解为组分 A 和组分 B 的晶体，没有液相生成(图 8.13(e))。相图上没有与化合物 C 平衡的液相线，表明从液相中不可能直接析出 C。C 只能通过 A 晶体和 B 晶体之间的固相反应生成。

由于固态物质之间的反应速度很小(尤其在低温下)，因而达到平衡状态需要的时间将是很长的。将晶体 A 和晶体 B 配料，按照相固即使在低温下也应获得 A+C 或 C+B，但事实上，如果没有加热到足够高的温度并保温足够长的时间，上述平衡状态是很难达到的，系统往往处于 A、C、B 三种晶体同时存在的非平衡状态。

若化合物 C 只在某一温度区间存在，即在低温下也要分解，则其相图形式如图 8.14(d)所示。

5. 具有多晶转变的二元系统相图

同质多晶现象在无机非金属材料中十分普遍。图 8.14(g)中组分 A 在晶型转变点 $P$ 发生 $A_\alpha$ 与 $A_\beta$ 的晶型转变，显然在 A-B 二元系统中的纯 A 晶体在 $T_p$ 温度下都会发生这一转变，因此 $P$ 点发展为一条晶型转变等温线。在此线以上的相区，A 晶体以 $\alpha$ 形态存在，此线以下的相区，则以 $\beta$ 形态存在。

如晶型转变温度 $T_P$ 高于系统开始出现液相的低共熔温度 $T_E$，则 $A_\alpha$ 与 $A_\beta$ 之间的晶型转变在系统带有 $P$ 组成液相的条件下发生，因为此时系统中三相平衡共存，所以 $P$ 点也是一个无变点，如图 8.13(f)所示。

6. 形成连续固溶体的二元系统相图

这类系统的相图形式如图 8.13(h)所示。液相线 $aL_2$b 以上的相区是高温熔体单相区，固相线 $aS_3$b 以下的相区是固溶体单相区，处于液相线与固相线之间的相区则是液态溶液与固态溶液平衡的固液两相区。固液两相区内的结线 $L_1S_1$、$L_2S_2$、$L_3S_3$ 分别表示不同温度下互相平衡的固液两相的组成。此相图的最大特点是没有一般二元相图上常出现的二元无变量点，因为此系统内只存在液态溶液和固态溶液两个相，不可能出现三相平衡状态。

$M'$熔体的析晶路程如下：

$$M'(\text{熔体})\xrightarrow[P=1,\ F=2]{L} L_1[S_1,\ (S_1)]\xrightarrow[P=2,\ F=1]{L\to S} L_2[S_2,\ S_2]\xrightarrow[P=2,\ F=1]{L\to S} L_3(\text{消失})[S_3,\ S_3]$$

在液相从 $L_1$ 到 $L_3$ 的析晶过程中，固溶体组成需从原先析出的 $S_1$ 相应变化到最终与 $L_3$ 平衡的 $S_3$，即在析晶过程中固溶体需随时调整组成以与液相保持平衡。固溶体是晶体，原子的扩散迁移速度很慢，不像液态溶液那样容易调节组成，可以想象，只要冷却过程不是足够缓慢，不平衡析晶是很容易发生的。

7. 形成有限固溶体的二元系统相图

组分 A、B 间可以形成固溶体，但溶解度是有限的，不能以任意比例互溶。图 8.13(i)、(j)上的 $\alpha$ 表示 B 组分溶解在 A 晶体中所形成的固溶体，$\beta$ 表示 A 组分溶解在 B 晶体中所形成的固溶体。$aE$ 是与 $\alpha$ 固溶体平衡的液相线，$bE$ 是与 $\beta$ 固溶体平衡的液相线。从液相中析出的固溶体组成可以通过等温结线在相应的固相线 $aC$ 和 $bD$ 上找到，如结线 $L_1S_1$ 表示从 $L_1$ 液相中析出的 $\beta$ 固溶体组成是 $S_1$。$E$ 点是低共熔点，从 $E$ 点液相中将同时析出组成为 C 的 $\alpha$ 和组成为 $D$ 的 $\beta$ 固溶体。$C$ 点表示了组分 B 在组分 A 中的最大固溶度，$D$ 点则表示了组分 A 在组分 B 中的最大固溶度。$CF$ 只是固溶体 $\alpha$ 的溶解度曲线，$DG$ 则是固溶体 $\beta$ 的溶解度曲线。根据这两条溶解度曲线的走向，A、B 两个组分在固态互溶的溶解度是随温度下降而下降的。相图上六个相区的平衡各项已在相图上标注出。

图 8.13(i)中 $M'$熔体的析晶路程表示如下：

$$M'(\text{熔体})\xrightarrow[P=1,\ F=2]{L}L_1[S_1,\ \beta]\xrightarrow[P=2,\ F=1]{L\to\beta}E(\text{到达})[D,\ \beta+(\alpha)]$$

$$\xrightarrow[P=3,\ F=0]{L\to\alpha+\beta}E(\text{消失})[H,\ \alpha+\beta]$$

图 8.13(j)是形成转熔型的不连续固溶体的二元相图。$\alpha$ 和 $\beta$ 之间没有低共熔点，而有一个转熔点 $P$。冷却时，当温度降到 $T_p$ 时，液相组成变化到 $P$ 点，将发生转熔过程：$L_P+D(\alpha)\Leftrightarrow C(\beta)$。各相区的含义已在图中标明。现分析 $M'$熔体和 $N'$熔体的析晶路程。

$M'$熔体的析晶路程：

$$M'(\text{熔体})\xrightarrow[P=1,\ F=2]{L}L_1[\alpha_1,\ (\alpha)]\xrightarrow[P=2,\ F=1]{L\to\alpha}P(\text{到达})[D,\ \alpha+(\beta)]$$

$$\xrightarrow[P=3,\ F=0]{L+\alpha\to\beta}P(\text{消失})[K,\ \alpha+\beta]$$

$N'$熔体的结晶路程表示如下：

$$N'(\text{熔体})\xrightarrow[P=1,\ F=2]{L}L_2[\alpha_2,\ (\alpha)]\xrightarrow[P=2,\ F=1]{L\to\alpha}P(\text{到达})[D,\ \alpha+(\beta)]$$

$$\xrightarrow[P=3,\ F=0]{L+\alpha\to\beta}P[C,\ \beta(\alpha\text{ 消失})]\xrightarrow[P=2,\ F=1]{L\to\beta}P'(\text{消失})[O,\ \beta]\xrightarrow[P=1,\ F=2]{\text{固相冷却}}$$

$$[G,\ \alpha+(\beta)]\xrightarrow[P=2,\ F=1]{\text{固体冷却}}[N,\ \alpha+\beta]$$

值得注意的是，$N'$熔体的析晶在液相线 $bP$ 上的 $P'$点结束。现将此类相图上不同组成点的析晶规律总结于表 8-6。

**表 8-6　不同组成熔体的析晶规律**

| 组成 | 在 $P$ 点的反应 | 析晶终点 | 析晶终相 |
| --- | --- | --- | --- |
| 组成在 $CD$ 之间 | $L+\alpha\Leftrightarrow\beta$，$L_P$ 先消失 | $P$ | $\alpha+\beta$ |
| 组成在 $CJ$ 之间 | $L+\alpha\Leftrightarrow\beta$，$\alpha$ 先消失 | $BP$ | $\alpha+\beta$ |
| 组成在 $JP$ 之间 | $L+\alpha\Leftrightarrow\beta$，$\alpha$ 先消失 | $BP$ | $\beta$ |
| 组成在 $C$ 点 | $L+\alpha\Leftrightarrow\beta$，$\alpha$ 和 $L_P$ 同时消失 | $P$ | $\alpha+\beta$ |
| 组成在 $P$ 点 | $L+\alpha\Leftrightarrow\beta$，在 $P$ 点不停留 | $BP$ | $\beta$ |

8. 具有液相分层的二元系统相图

前面所讨论的各类二元系统中两个组分在液相都是完全互溶的。但在某些实际系统中，两个组分在液态并不完全互溶，只能有限互溶。这时，液相分为两层，一层可视为组分 B 在组分 A 中的饱和溶液($L_1$)，另一层则可视为组分 A 在组分 B 中的饱和溶液($L_2$)。图 8.13(k)中的 $CKD$ 帽形区即是一个液相分层区。等温结线 $L_1L_1'$、$L_2L_2'$表示不同温度下互相平衡的两个液相的组成。温度升高，两层液相的溶解度都增大，因而其组成越来越接近，到达帽形区最高点 $K$，两层液相的组成已完全一致，分层现象消失故 $K$ 点是一个临界点，$K$ 点温度叫临界温度。在 $CKD$ 帽形区以外的其他液相区域，均不发生液相分层现象，为单相区。曲线 $aC$，$DE$ 均为与 $A$ 晶相平衡的液相线，$bE$ 是与 B 晶相平衡的液相线。除低共熔点 $E$ 外，系统中还有另一个无变量点 $D$。在 $D$ 点发生的相变化为 $L_C \Leftrightarrow L_D + A$，即冷却时从 C 组成液相中析出晶体 A，而 $L_C$ 液相转变为含 A 低的 $L_D$ 液相。

M′熔体的析晶路程表示如下：

$$\mathrm{M'}(\text{熔体}) \xrightarrow[P=1,\ F=2]{\mathrm{L}} \mathrm{L_1} + (\mathrm{L_1'}) \xrightarrow[P=2,\ F=1]{\text{液相分离}} \mathrm{L_2} + \mathrm{L_2'} \xrightarrow[P=2,\ F=1]{\text{液相分离}} G(\mathrm{L_C} + \mathrm{L_D})$$

$$\xrightarrow[P=3,\ F=0]{\mathrm{L_C} \to \mathrm{L_D} + \mathrm{A}} D(\mathrm{L_C}\ \text{消失})[T_\mathrm{D},\ (\mathrm{A})] \xrightarrow[P=2,\ F=1]{\mathrm{L} \to \mathrm{A}} E(\text{到达})[I,\ \mathrm{A} + (\mathrm{B})]$$

$$\xrightarrow[P=3,\ F=0]{\mathrm{L} \to \mathrm{A} + \mathrm{B}} E(\text{消失})[\mathrm{J},\ \mathrm{A} + \mathrm{B}]$$

### 8.3.2 二元相图及应用

1. $CaO-SiO_2$ 系统相图

$CaO-SiO_2$ 系统中一些化合物是硅酸盐水泥的重要矿物成分，在高炉矿渣、石灰石耐火材料中也含有本系统的某些化合物。因此，本系统涉及的范围比较广泛，其相图对硅酸盐水泥的生产、高炉矿渣的利用、石灰质耐火材料以及含 CaO 高的玻璃的生产都有指导意义。

图 8.14 所示为 $CaO-SiO_2$ 系统相图。这样比较复杂的二元相图，首先要看系统中生成几个化合物以及各化合物的性质，根据一致熔融化合物可把系统划分成若干分二元系统，然后再对这些分二元系统逐一加以分析。

根据相图上的竖线可知 $CaO-SiO_2$ 二元中共生成四个化合物。CS($CaO \cdot SiO_2$，硅灰石)和 $C_2S$($2CaO \cdot SiO_2$，硅酸二钙)是一致熔融化合物，$C_3S_2$($3CaO \cdot 2SiO_2$，硅钙石)和 $C_3S$($3CaO \cdot SiO_2$，硅酸三钙)是不一致熔融化合物，因此，$CaO-SiO_2$ 系统可以划分成 $SiO_2-CS$、$CS-C_2S$、$C_2S-SiO_2$ 三个分二元系统。对这三个分二元系统逐一分析各液相线、相区，特别是无变点的性质，判明各无变点所代表的具体相平衡关系。相图上的每一条横线都是一根三相线，当系统的状态点到达这些线上时，系统都处于三相平衡的无变状态。其中有低共熔线、转熔线、化合物分解或液相分解线以及多条晶型转变线。晶型转变线上所发生的具体晶型转变，需要根据和此线紧邻的上下两个相区所标示的平衡相加以判断。如 1125℃ 的晶型转变线，线上相区的平衡相为 α-鳞石英和 α-CS，而线下相区则为α-鳞石英和 β-CS，此线必为 α-CS 和 β-CS 的转变线。

我们先讨论相图左侧的 $SiO_2-CS$ 分二元系统。在此分二元的富硅液相部分有一个液相分层区，$C$ 点是此分二元的低共熔点，$C$ 点温度 1436℃，组成是含 37%CaO。由于在与方石英平衡的液相线上插入了 2L 分液区，使 $C$ 点位置偏向 CS 一侧，而距 $SiO_2$ 较远，液相线

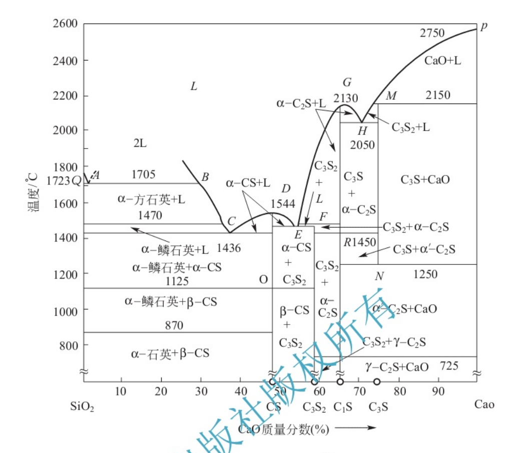



图 8.14 CaO－$SiO_2$ 系统相图



*CB* 也因而较为陡峭。这一相图上的特点常被用来解释为何在硅砖生产中可以采取 CaO 作矿化剂而不会严重影响其耐火度。用杠杆规则计算，如向 $SiO_2$ 中加入 1％CaO，在低共熔温度 1436℃下所产生的液相量为 1∶37＝2.7％。这个液相量是不大的，并且由于液相线 *CB* 较陡峭，温度继续升高时，液相量的增加也不会很多，这就保证了硅砖的高耐火度。

在 CS－$C_2S$ 这个分二元系统中，有一个不一致熔融化合物 $C_3S_2$，其分解温度是 1464℃。*E* 点是 CS 与 $C_3S_2$ 的低共熔点。*F* 点是转熔点，在 *F* 点发生 $L_F+\alpha-C_2S \Leftrightarrow C_3S_2$ 的相变化。$C_3S_2$ 常出现于高炉矿渣，也存在于自然界。

最右侧的 $C_2S$－CaO 分二元系统，含有硅酸盐水泥的重要矿物 $C_3S$ 和 $C_2S$。$C_3S$ 是一个不一致熔融化合物，仅能稳定存在于 1250℃、2150℃的温度区间。在 1250℃分解为 $\alpha'-C_2S$ 和 CaO，在 2150℃则分解为 *M* 组成的液相和 CaO。$C_2S$ 有 α、α′、β、γ 之间的复杂晶型转变(如图 8.12)。常温下稳定的 γ－$C_2S$ 加热到 725℃转变为 α′－$C_2S$，α′－$C_2S$ 则在 1420℃转变为高温程定的 α－$C_2S$。但在冷却过程中，α′－$C_2S$ 往往不转变为 γ－$C_2S$，而是过冷到 670℃左右转变为介稳态的 β－$C_2S$，β－$C_2S$ 则在 525℃再转变为稳定态 γ－$C_2S$。β－$C_2S$ 向 γ－$C_2S$的晶型转变伴随 9％的体积膨胀，可以造成水泥熟料的粉化。由于 β－$C_2S$ 是一种热力学非平衡态，没有能稳定存在的温度区间，因而在相图上没有出现 β－$C_2S$ 的相区。$C_3S$ 和 β－$C_2S$ 是硅酸盐水泥中含量最高的两种水硬性矿物，但当水泥熟料缓慢冷却时，$C_3S$ 将会分解，β－$C_2S$ 将转变为无水硬活性的 γ－$C_2S$。为了避免这种情况发生，生产上采取急冷措施，将 $C_3S$ 和 β－$C_2S$ 迅速越过分解温度或晶型转变温度，在低温下以介稳态保存下来。介稳态是一种高能量状态，有较强的反应能力，这是 $C_3S$ 和 β－$C_2S$ 具有较高水硬活性的热力学上的原因。

CaO－$SiO_2$ 系统中的无变量点的性质见表 8－7。

表 8-7 $CaO-SiO_2$ 系统中的无变量点的性质

| 无变量点 | 相平衡 | 平衡性质 | 组成(%) | | 温度/℃ |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | CaO | $SiO_2$ | |
| *P* | CaO⇔L | 熔化 | 100 | 0 | 2570 |
| *Q* | $SiO_2$⇔L | 熔化 | 0 | 100 | 1732 |
| *A* | α-方石英+$L_B$⇔$L_A$ | 分解 | 0.6 | 99.4 | 1705 |
| *B* | α-方石英+$L_B$⇔$L_A$ | 分解 | 28 | 72 | 1705 |
| *C* | α-磷石英+α-CS⇔L | 低共熔 | 37 | 63 | 1436 |
| *D* | α-CS⇔L | 熔化 | 48.2 | 51.8 | 1544 |
| *E* | α-CS+$C_3S_2$⇔L | 低共熔 | 54.5 | 45.5 | 1460 |
| *F* | $C_3S_2$⇔α-$C_2S$+L | 转熔 | 55.5 | 44.5 | 1464 |
| *G* | α-$C_2S$⇔L | 熔化 | 65 | 35 | 2130 |
| *H* | α-$C_2S$+$C_3S$⇔L | 低共熔 | 67.5 | 22.5 | 2050 |
| *M* | $C_3S$⇔CaO+L | 转熔 | 73.6 | 26.4 | 2150 |
| *N* | α′-$C_2S$+CaO⇔$C_3S$ | 固相反应 | 73.6 | 26.4 | 1250 |
| *O* | β-$C_2S$⇔α-CS | 多晶转变 | 51.8 | 48.2 | 1125 |
| *R* | α′-$C_2S$⇔α′-$C_2S$ | 多晶转变 | 65 | 35 | 1450 |
| *T* | γ-$C_2S$⇔α′-$C_2$ | 多晶转变 | 65 | 35 | 725 |

2. $Al_2O_3-SiO_2$ 系统相图

在该二元系统中(图 8.15)，只生成一个一致熔融化合物 $A_3S_2$($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$，莫来石)。$A_3S_2$ 中可以固溶少量 $Al_2O_3$，固溶体组成摩尔分数在60%～63%之间。莫来石是普通陶瓷及黏土质耐火材料的重要矿物。



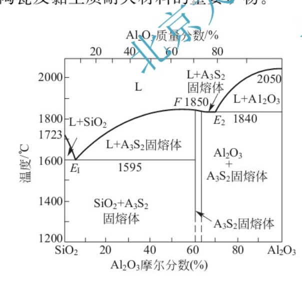



图 8.15 $Al_2O_3-SiO_2$ 系统相图

黏土是硅酸盐工业的重要原料。黏土加热脱水后分解为 $Al_2O_3$ 和 $SiO_2$，因此人们很早就对 $Al_2O_3-SiO_2$ 系统相平衡产生了广泛的兴趣，先后发表了许多不同形式的相图。这些相图的主要分歧是莫来石的性质，最初认为是不一致熔融化合物，后来认为是一致熔融化合物，到 20 世纪 70 年代又有人提出是不一致熔融化合物。这种情况在硅酸盐体系相平衡研究中是屡见不鲜的，因为硅酸盐物质熔点高，液相黏度大，高温物理化学过程速度缓慢，容易形成介稳态，这就给相图制作造成了实验上的很大困难。由于本系统所有液相线的温度都比较高，因此，本系统的许多制品都具有耐高温的特性，这就形成一系列的铝硅质耐火材料，包括硅砖、黏土砖、高铝砖、莫来石砖和刚玉砖等。铝硅质耐火材料通常按 $Al_2O_3$ 含量(质量分数)不同分类，各类耐火材料的 $Al_2O_3$ 含量如下：

硅砖：<1%$Al_2O_3$；半硅砖：15%～30%$Al_2O_3$；黏土砖：30%～48%$Al_2O_3$；高铝砖：48%～90%$Al_2O_3$；莫来石砖：70%～72%$Al_2O_3$；刚玉砖：>90%$Al_2O_3$。

本系统相图以 $A_3S_2$ 为界，可以将 $Al_2O_3-SiO_2$ 系统划分成两个分二元系统。在$SiO_2-A_3S_2$ 这个分二元中，有一个低共熔点 $E_1$，加热时 $SiO_2$ 和 $A_3S_2$ 在低共熔温度 1595℃下生成

含 $Al_2O_3$ 质量分数 5.5%的 $E_1$ 点液相。与 CaO - $SiO_2$ 系统中 $SiO_2$ - CS 分二元的低共熔点 $C$ 不同，$E_1$ 点距 $SiO_2$ 一侧很近。如果在 $SiO_2$ 中加入质量分数 1% $Al_3O_2$，根据杠杆规则，在 1595℃下就会产生 1∶5.5＝18.2%的液相量，这样就会使硅砖的耐火度大大下降。此外，由于与 $SiO_2$ 平衡的液相线从 $SiO_2$ 熔点 1723℃向 $E_1$ 点迅速下降，$Al_2O_3$ 的加入必然造成硅砖耐火度的急剧下降。因此，对于硅砖来说，$Al_2O_3$ 是非常有害的杂质，其他氧化物都没有像 $Al_2O_3$ 这样大的影响。在硅砖的制造和使用过程中，要严防 $Al_2O_3$ 混入。

系统中液相量随温度的变化取决于液相线的形状。本分二元系统中莫来石的液相线 $E_1F$ 在 1595～1700℃的区间比较陡峭，而在 1700～1850℃的区间则比较平坦。根据杠杆规则，这意味着一个处于 $E_1F$ 组成范围内的配料加热到 1700℃前系统中的液相量随温度升高增加并不多，但在 1700℃以后，液相量将随温度升高而迅速增加。这是使用化学组成处于这一范围，以莫来石和石英为主要晶相的黏土质和高铝质耐火材料时，需要引起注意的。

在 $A_3S_2$ - $Al_2O_3$ 分二元系统中，$A_2S_3$ 熔点(1850℃)，$Al_2O_3$ 熔点(2050℃)以及低共熔点(1840℃)都很高。因此，莫来石质及刚玉质耐火砖都是性能优良的耐火材料。

3. MgO - $SiO_2$ 系统相图

MgO - $SiO_2$ 系统对镁质耐火材料(如方镁石砖、镁橄榄石砖)及镁质陶瓷的生产有密切关系。图 8.16 为 MgO - $SiO_2$ 系统相图。本系统中有一个一致熔融化合物 $M_2S$($Mg_2SiO_4$ 镁橄榄石)和一个不一致熔融化合物 MS($MgSiO_3$，顽火辉石)。$M_2S$ 的熔点很高，达 1890℃。MS 则在 1557℃分解为 $M_2S$ 和 $D$ 组成的液相。



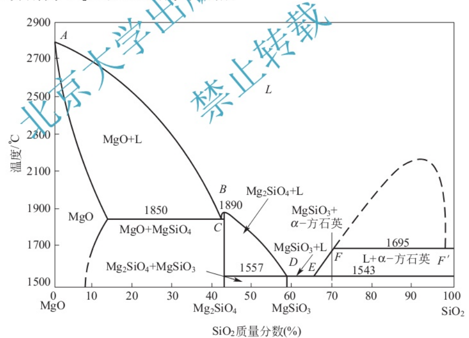



**图 8.16　MgO - $SiO_2$ 系统相图**

在 MgO - $SiO_2$ 这个分二元系统中，有一个溶有少量 $SiO_2$ 的 MgO 有限固溶体单相区以及此固溶体与 $Mg_2SiO_4$ 形成的低共熔点 $C$，低共熔温度是 1850℃。

在 $Mg_2SiO_4$ - $SiO_2$ 分二元系统中，有一个低共熔点 $E$ 和一个转熔点 $D$，在富硅的液相部分出现液相分层。这种在富硅液相发生分液的现象，不但在 MgO - $SiO_2$、CaO - $SiO_2$ 系统，而且在其他碱金属和碱土金属氧化物与 $SiO_2$ 形成的二元系统中也是普遍存在的。MS 在低温下的稳定晶型是顽火辉石，1260℃转变为高温稳定的原顽火辉石。但在冷却时，原顽火辉石不易转变为顽火辉石，而以介稳态保持下来，或在 700℃以下转变为另一介稳态斜顽

火辉石，伴随 2.6%的体积收缩。原顽火辉石是滑石瓷中的主要晶相，如果制品中发生向斜顽火辉石的晶型转变，将会导致制品气孔率增加，机械强度下降，因而在生产上要采取稳定措施予以防止。$MgO-SiO_2$ 中的无变量点具体见表 8－8。

**表 8－8　$MgO-SiO_2$ 中的无变量点**

| 无变量点 | 相平衡 | 平衡性质 | 温度/℃ | 组成(%) | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | MgO | $SiO_2$ |
| *A* | 液体⇔MgO | 熔化 | 2800 | 100 | 0 |
| *B* | 液体⇔$Mg_2SiO_4$ | 熔化 | 1890 | 57.2 | 42.8 |
| *C* | 液体⇔MgO+ $Mg_2SiO_4$ | 低共熔 | 1850 | 约 57.7 | 42.3 |
| *D* | $Mg_2SiO_4$＋液体⇔ $MgSiO_3$ | 转熔 | 1557 | 约 38.5 | 61.5 |
| *E* | 液体⇔ $MgSiO_3$＋α-方石英 | 低共熔 | 1543 | 约 35.5 | 64.5 |
| *F* | 液体 F′⇔液体 F＋α-方石英 | 分解 | 1659 | 约 30 | 70 |
| *F′* | 液体 F′⇔液体 F＋α-方石英 | 分解 | 1659 | 约 0.8 | 99.2 |

可以看出，在 $MgO-Mg_2SiO_4$ 这个分系统中的液相线温度很高(在低共熔温度 1850℃以上)，而在 $Mg_2SiO_4-SiO_2$ 分系统中液相线温度要低得多，因此，镁质耐火材料配料中 MgO 含量应大于 $Mg_2SiO_4$ 中的 MgO 含量，否则配料点落入 $Mg_2SiO_4-SiO_2$ 分系统，开始出现液相温度及低共熔温度急剧下降，造成耐火度大大下降。

4. $Na_2O-SiO_2$ 系统相图

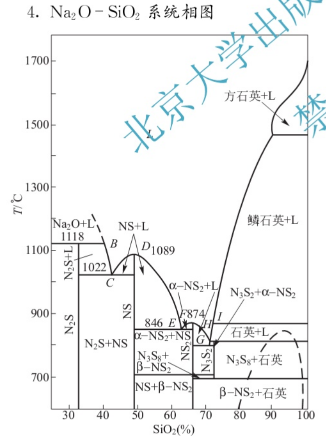



**图 8.17　$Na_2O-SiO_2$ 系统相图**

**(N 代表 $Na_2O$；S 代表 $SiO_2$)**

$Na_2O$ 和 $SiO_2$ 是硅酸盐玻璃的主要成分，也是制造可溶性水玻璃的主要成分。$Na_2O-SiO_2$ 系统(相图如图 8.17 所示)与玻璃的生产密切相关。由于在碱含量高时熔融碱的挥发，以及熔融物的腐蚀性很强，所以，在实验中 $Na_2O$ 的摩尔分数只取 0～67%。在 $Na_2O-SiO_2$ 系统中存在四种化合物：正硅酸钠($2Na_2O \cdot SiO_2$)、偏硅酸钠($Na_2O \cdot SiO_2$)、二硅酸钠($Na_2O \cdot 2SiO_2$)和 $3Na_2O \cdot 8SiO_2$。$2Na_2O \cdot SiO_2$ 在 1118℃时不一致熔融，960℃发生多晶转变，因为在实用上关系不大，所以图中未予表示。$Na_2O \cdot SiO_2$ 为一致熔融化合物，熔点为 1089℃。$Na_2O \cdot 2SiO_2$ 也为一致熔融化合物，熔点为 874℃，它有两种变体，分别为 α 型和 β 型，转化温度为 710℃。$3Na_2O \cdot 8SiO_2$ 在 808℃时不一致熔融，分解为石英和熔液，在 700℃时分解为 $\beta-Na_2O \cdot SiO_2$ 和石英。

在该相图富含 $SiO_2$(80%～90%)的地方有一个介稳的二液区，以虚线表示。组成在这个范围的透明玻璃重新加热到 580～750℃时，玻璃就会分相，变得乳浊。

这个系统的熔融物，经过冷却、粉碎倒入水中，加热搅拌，就得水玻璃。水玻璃的组分

为 $Na_2O \cdot nSiO_2$，$n$ 为水玻璃模数，通常为 2.0～3.5，一般取 3。水玻璃是一种矿物胶，也是陶瓷工业中为增加泥浆流动性而常用的一种泥浆解凝剂。

$Na_2O-SiO_2$ 系统相图中各无变量点的性质见表 8－9。

**表 8－9　$Na_2O-SiO_2$ 系统相图中各无变量点的性质**

| 无变量点 | 相平衡 | 平衡性质 | 温度/℃ | 组成(%) | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | MgO | $SiO_2$ |
| *B* | $Na_2O$+液体⇔$2Na_2O \cdot SiO_2$ | 转熔 | 1118 | 58 | 42 |
| *C* | 液体⇔$2Na_2O \cdot SiO_2$+$Na_2O \cdot SiO_2$ | 低共熔点 | 1022 | 56 | 44 |
| *D* | 液体⇔$Na_2O \cdot SiO_2$ | 熔化 | 1089 | 50.8 | 49.2 |
| *E* | 液体⇔$2Na_2O \cdot SiO_2$+$\alpha-Na_2O \cdot SiO_2$ | 低共熔点 | 846 | 37.9 | 62.1 |
| *F* | 液体⇔$\alpha-Na_2O \cdot SiO_2$ | 熔化 | 874 | 34.0 | 66.0 |
| *G* | 液体⇔ $\alpha-Na_2O \cdot SiO_2$+$3Na_2O \cdot 8SiO_2$ | 低共熔点 | 799 | 约 28.6 | 约 71.4 |
| *H* | $SiO_2$+液体⇔$3Na_2O \cdot 8SiO_2$ | 转熔 | 808 | 28.1 | 71.9 |
| *I* | $\alpha$-磷石英⇔$\alpha$-方石英(液体参与) | 多晶转变 | 870 | 27.2 | 72.8 |
| *J* | $\alpha$-方石英⇔$\alpha$-磷石英(液体参与) | 多晶转变 | 1470 | 约 11 | 约 89 |

5. $CaO-Al_2O_3$ 系统相图

本系统有五个化合物：$C_3A$、$C_{12}A_7$、CA、$CA_2$ 和 $CA_6$。

如图 8.18 所示，$C_3A$、CA、$CA_2$ 和 $CA_6$，均为不一致熔融化合物，共分解温度分别为 1539℃、1602℃、1762℃和 1830℃。至于 $C_{12}A_7$ 在通常温度的空气中为一致熔融化合物，熔点为 1392℃。若在完全干燥的气氛中，发现 $C_3A$ 与 CA 在 1360℃形成低共熔物，组成为 $Al_2O_3$50.65%、CaO49.35%。故此时一致熔融化合物 $C_{12}A_7$ 在状态，图中没有它的稳定相区。



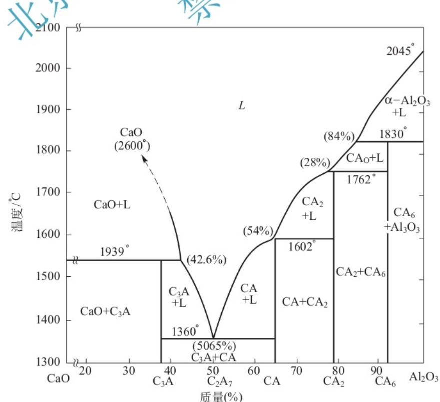



图 8.18　$CaO-Al_2O_3$ 系统相图

$C_2A$ 是硅酸盐水泥熟料中的重要矿物，它在加热时于1539℃分解为游离石灰和液相。$C_2A$ 与水反应强烈，当硅酸盐水泥中 $C_3A$ 多时水泥就会硬化过快。

CA 是矾土水泥中的主要成分，在加热时于1602℃分解为 $CA_2$ 和液相。CA 与水化合时反应快，产生的强度亦高，故矾土水泥是快硬高强水泥。

$CA_2$ 是耐火水泥中的主要成分，在加热时1762℃分解为 $CA_6$ 和液相。

$CA_6$ 在熔制的工业刚玉内有，在加热时于1830℃分解为 $Al_2O_3$ 和液相。

$C_{12}A_7$ 在硅酸盐水泥和矾土水泥中有，熔点为1392℃。

6. $BaO-TiO_2$ 系统相图

$BaO-TiO_2$ 系统相图如图8.19所示。各无变量点的性质见表8-10。系统中存在 $BaTi_4O_9$，$BaTi_2O_5$，$BaTi_3O_7$，$BaTiO_3$，$Ba_2TiO_4$ 等五个化合物，其中 $BaTi_4O_9$，$BaTi_3O_7$，$BaTi_2O_5$ 为不一致熔融化合物，$BaTiO_3$，$Ba_2TiO_4$ 为一致熔融化合物。

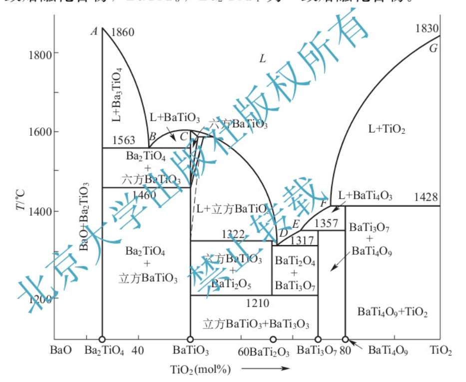




**图8.19 $BaO-TiO_2$ 系统相图**

$BaTiO_3$ 是重要的铁电材料，分六方 $BaTiO_3$ 和立方 $BaTiO_3$，这两者在高温下都含有一些过量固溶的 $TiO_2$，而 $BaTi_4O_9$ 则为微波通信的介质材料。

**表8-10 $BaO-TiO_2$ 系统中各无变量点的性质**

| 图中标注 | 相间平衡 | 平衡性质 | 平衡温度/℃ | 组成(%) | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | BaO | $TiO_2$ |
| A | 液体⇔$Ba_2TiO_4$ | 熔化 | 1860 | ≈33.3 | ≈66.7 |
| B | 液体⇔$Ba_2TiO_4$+$BaTiO_3$ | 低共熔 | 1563 | ≈42.5 | ≈57.5 |
| C | 液体⇔$BaTiO_3$ | 熔化 | 1613 | 50 | 50 |
| D | 液体⇔$BaTi_2O_5$+$BaTi_3O_7$ | 低共熔 | 1317 | ≈68.5 | ≈31.5 |
| E | 液体+$BaTi_4O_9$⇔$BaTi_3O_7$ | 转熔 | 1357 | ≈72 | ≈28 |
| F | 液体+$TiO_2$⇔$BaTi_4O_9$ | 转熔 | 1428 | ≈78.5 | ≈21.5 |
| G | 液体⇔$TiO_2$ | 熔化 | 1830 | ≈0 | ≈100 |

7. $ZrO_2-CaO$ 系统相图

图8.20所示为 $ZrO_2-CaO$ 系统相图中二元系位于 $ZrO_2$ 与一致熔融化合物 $CaZrO_3$ 之间的区域。$ZrO_2$ 有四方、立方及单斜等多种晶型，每种晶型的相对稳定型都受到掺杂物和温度的影响。常用的稳定添加剂有 CaO，MgO，$Y_2O_3$，$Gd_2O_3$，$ThO_2$，$CeO_2$ 和 $HfO_2$ 等，这些添加剂扩大了四方相和立方相的平衡相区，降低了相变点温度，故它们常常能作为亚稳相被保留到室温。图中的立方$_{ss}$、四方$_{ss}$、单斜$_{ss}$分别表示立方 $ZrO_2$ 固溶体、四方 $ZrO_2$ 固溶体、单斜 $ZrO_2$ 固溶体。

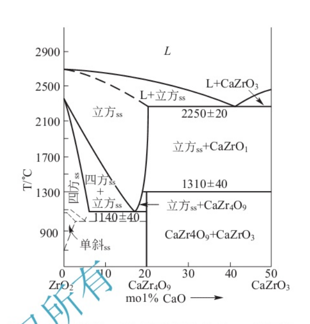



图8.20 $ZrO_2-CaO$ 系统富 $ZrO_2$ 一侧相图

由图可见，立方 $ZrO_2$ 固溶体与 $CaZrO_3$ 在2250℃出现低共熔。而四方 $ZrO_2$ 固溶体、立方 $ZrO_2$ 固溶体及单斜 $ZrO_2$ 固溶体呈现较复杂的平衡共存现象。在低温时，有一个亚固相线平衡区域，在含17%CaO处，1140℃左右时四方 $ZrO_2$ 固溶体、立方 $ZrO_2$ 固溶体和 $CaZrO_3$ 达到了平衡，如果冷却时的动力学过程足够快，立方 $ZrO_2$ 固溶体就会分解成四方 $ZrO_2$ 固溶体和 $CaZrO_3$。

8. $ZrO_2-Y_2O_3$ 系统相图

$ZrO_2-Y_2O_3$ 系统相图如图8.21所示。具有萤石($CaF_2$)结构的立方 $ZrO_2$ 在高温下具有优良的离子传导率。利用立方 $ZrO_2$ 良好的离子传导性，再加入适量的立方 $ZrO_2$ 稳定剂，可在室温下获得立方 $ZrO_2$ 单相材料，即所谓的全稳定氧化锆，常用于制作各种氧探测器。将稳定剂的含量减少，使四方 $ZrO_2$ 部分亚稳到室温，就可得到部分稳定氧化锆，或使四方 $ZrO_2$ 全部亚稳到室温得到单相四方多晶氧化锆，TZP在氧化物陶瓷中室温下强度和韧性最高。

图8.22示出了 $ZrO_2-Y_2O_3$ 系统富 $ZrO_2$ 一侧相图。由图可见，在 $ZrO_2$ 中加入 $Y_2O_3$ 后，使 $ZrO_2$ 相变温度降低，并变成一个温度区间，即起到了稳定高温相的作用。

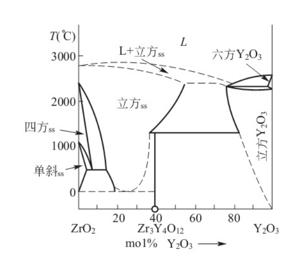



图8.21 $ZrO_2-Y_2O_3$ 系统相图

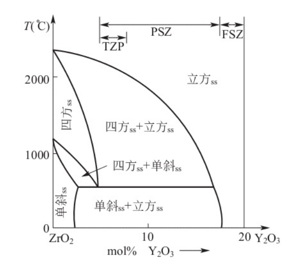



图8.22 $ZrO_2-Y_2O_3$ 系统富 $ZrO_2$ 一侧相图

## 8.4 三元系统

对于三元凝聚系统，相律的表达式为：

$$F=C-P+1=4-P$$

当 $F=0$，$P=4$，即三元凝聚系统中可能存在的平衡共存的相数最多为四个。当 $P=1$，$F=3$，即系统的最大自由度数为 3。这三个自由度指温度和三个组分中任意两个的浓度。为了描述三元系统的状态需要三个独立变量，其完整的状态图应是一个三坐标的立体图，但这样的立体图不便于应用，我们实际使用的是它的平面投影图。

### 8.4.1 三元相图一般原理

1. 三元系统组成表示方法

三元系统的组成与二元系统一样，可以用质量百分数，也可以用摩尔百分数。由于增加了一个组分，其组成已不能用直线表示。通常是使用一个每条边被均分为一百等分的等边三角形(浓度三角形)来表示三元系统的组成。图 8.23 是一个浓度三角形。浓度三角形的三个顶点表示三个纯组分 A、B、C 的一元系统；三条边表示三个二元系统 A－B、B－C、C－A 的组成，其组成表示方法与二元系统相同；而在三角形内的任意一点都表示一个含有 A、B、C 三个组分的三元系统的组成。

设一个三元系统的组成在 $M$(图 8.23)点，其组成可以用下面的方法求得。过 $M$ 点作 $BC$ 边的平行线，在 $AB$、$AC$ 边上得到截距 $a$＝A%＝50%；过 $M$ 点作 $AC$ 边的平行线在 $BC$、$AB$ 边上得到截距 $b$＝B%＝30%；过 $M$ 点作 $AB$ 边的平行线，在 $AC$、$BC$ 边上得到截距 $c$＝C%＝20%；根据等边三角形的几何性质，不难证明：

$$a+b+c=\mathrm{BD}+\mathrm{AE}+\mathrm{ED}=\mathrm{AB}=\mathrm{BC}=\mathrm{CA}=100\%$$

事实上，$M$ 点的组成可以用双线法，即过 $M$ 点引三角形两条边的平行线，根据它们在第三条边上的交点来确定，如图 8.24 所示。反之，若一个三元系统的组成已知，也可用双线法确定其组成点在浓度三角形内的位置。

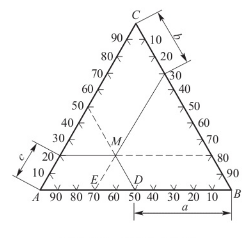



图 8.23 浓度三角形

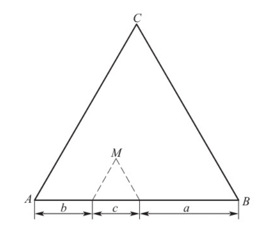



图 8.24 双线法确定三元组成

根据浓度三角形的这种表示组成的方法，不难看出一个三元组成点越靠近某一角顶，该角顶所代表的组分含量必定越高。

2. 等含量规则和定比例规则

(1) 等含量规则。平行于浓度三角形某一边的直线上的各点，其第三组分的含量不变(等浓度线)。图 8.25 中 $MN//AB$，则 $MN$ 线上任一点的 C 含量相等，变化的只是 A、B 的含量。

(2) 定比例规则。从浓度三角形某角顶引出之射线上各点，另外二个组分含量的比例不变。图 8.25 中 $CD$ 线上各点 A、B、C 三组分的含量皆不同，但 A 与 B 含量的比值是不变的，都等于 $BD:AD$。

此规则不难证明。在 $CD$ 线上任取一点 $O$，用双线法确定 A 含量为 $BF$，B 含量为 $AE$。则 $BF:AE=NO:MO=BD:AD$。

上述两规则对不等边浓度三角形也是适用的。不等边浓度三角形表示三元组成的方法与等边三角形相同，惟各边须按本身边长均分为一百等分。

3. 杠杆规则

这是讨论三元相图十分重要的一条规则，它包括两层含义：①在三元系统内，由两个相(或混合物)合成一个新相时(或新的混合物)，新相的组成点必在原来两相组成点的连续上；②新相组成点与原来两相组成点的距离和两相的量成反比。

设 $m$kg$M$ 组成的相与 $n$kg$N$ 组成的相合成为一个$(m+n)$kg 的新相 $P$(图 8.26)。按杠杆规则，新相的组成点 $P$ 必在 $MN$ 连线上，并且 $MP:PN=n:m$。



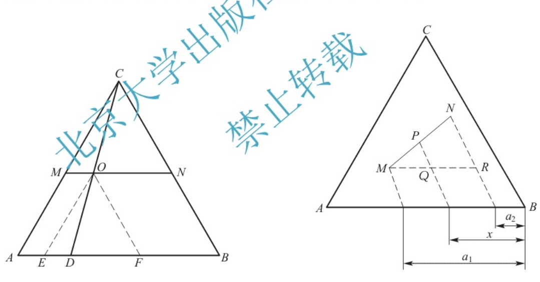



图 8.25 定比例规则的证明　　图 8.26 杠杆规则的证明

上述关系可以证明如下：过 $M$ 点作 $AB$ 边平行线 $MR$，过 $M$、$P$、$N$ 点作 $BC$ 边平行线，在 $AB$ 边上所得截距 $a_1$、$x$、$a_2$ 分别表示 $M$、$P$、$N$ 各相中 $A$ 的百分含量。两相混合前与混合后的 $A$ 量应该相等，即 $a_lm+a_2n=2(m+n)$，因而：

$$n:m=(a_1-x):(x-a_2)=MQ:QR=MP:PN$$

根据上述杠杆规则可以推论，由一相分解为两相时，这两相的组成点必分布于原来的相点的两侧，且三点成一直线。

4. 重心规则

三元系统中的最大平衡相数是四。处理四相平衡问题时，重心规则十分有用。处于平衡的四相组成设为 $M$、$N$、$P$、$Q$，这四个相点的相对位置可能存在下列三种配置方式(图 8.27)。

(1) $P$ 点处在△$MNQ$ 内部(图 8.27(a))。根据杠杆规则，$M$ 与 $N$ 可以合成 $S$ 相，而 $S$

相与 $Q$ 相可以合成 $P$ 相，即 $M+N=S$，$S+Q=P$，因而：

$$M+N+Q=P$$

表明 $P$ 相可以通过 $M$、$N$、$Q$ 三相合成而成，反之，从 $P$ 相可以分解出 $M$、$N$、$Q$ 三相。$P$ 点所处的这种位置，叫做重心位。

(2) P 点处于△$MNQ$ 某条边(如 $MN$)的外侧，且在另两条边($QM$、$QN$)的延长线范围内(图 8.27(b))。根据杠杆规则，$P+Q=t$，$M+N=t$，因而：

$$P+Q=M+N$$

即从 $P$ 和 $Q$ 两相可以合成 $M$ 和 $N$ 相，反之，从 $M$、$N$ 相可以合成 $P$、$Q$ 相。$P$ 点所处的这种位置，叫做交叉位。

(3) $P$ 点处于△$MNQ$ 某一角顶(如 $MN$)的外侧，且在形成此角顶的两条边($QM$、$NM$)的延长线范围内(图 8.27(c))。此时，运用两次杠杆规则可以得到：

$$P+Q+N=M$$

即从 $P$、$Q$、$N$ 三相可以合成 $M$ 相，按一定比例同时消耗 $P$、$Q$、$N$ 三相可以得到 $M$ 相。$P$ 点所处的这种位置，叫做共轭位。

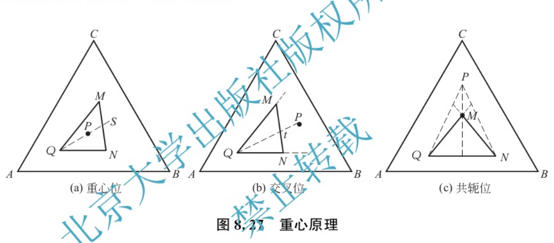



图 8.27　重心原理



### 8.4.2　三元相图类型

1. 具有一个低共熔点的简单三元系统相图与平面投影图

图 8.28(a)是这一系统的立体状态图。它是一个以浓度三角形为底，以垂直于浓度三角形平面的纵坐标表示温度的三方棱柱体。三条棱边 $AA'$、$BB'$、$BB'$分别表示 A、B、C 三个一元系统，$A'$、$B'$、$C'$是三个组分的熔点，即一元系统中的无变量点；三个侧面分别表示三个简单二元系统 A-B，B-C，C-A 的状态图，$E_1$、$E_2$、$E_3$ 为相应的二元低共熔点。

二元系统中的液相线在三元立体相图中发展为液相面，如 $A'E_1\ E'E_3$ 液相面即是一个饱和曲面，任何富 A 的三元高温熔体冷却到该液相面上的温度，即开始析出 A 晶体。所以液相面代表了两相平衡状态。$B'E_2E'E_1$，$C'E_3E'E_2$ 分别是 B、C 二组分的液相面。在三个液相面的上部空间则是熔体的单相区。

三个液相面彼此相交得到三条空间曲线 $E_1E'$、$E_2E'$及 $E_3E'$，称为界线。在界线上的液相同时饱和着两种晶相，如 $E_1E'$上任一点的液相对 A 和 B 同时饱和，冷却时同时析出 A 晶体和 B 晶体，因此界线代表了系统的三相平衡状态，$F=4-P=1$。三个液相面、三条界线相交于 $E'$点，$E'$点的液相同时对三个组分饱和，冷却时将同时析出 A 晶体、B 晶体和 C 晶体。因此，$E'$点是系统的三元低共熔点。在 $E'$点系统处于四相平衡状态，自由度 $F=0$，因

而是一个三元无变量点。

为了便于实际应用，将立体图向浓度三角形底面投影成平面团(图 8.28(b))。在平面投影图上，立体图上的空间曲面(液相面)投影为初晶区Ⓐ，Ⓑ，Ⓒ，空间界线投影为平面界线 $e_1E$、$e_2E$、$e_3E$。$e_1$、$e_2$、$e_3$ 分别是三个二元低共熔点 $E_1$、$E_2$、$E_3$ 在平面上的投影，E 是三元低共熔点 E′的投影。在平面投影图上表示温度，有如下几种表示办法。

(1) 采取等温线表示，如图 8.28(b)所示。在立体图上每隔一定温度间隔做平行于浓度三角形底面的等温截面，这些等温截面与液相面相交即得到许多等温线，然后将其投影到底面并在投影线上标上相应的温度值。很明显，液相面越陡，投影平面图上的等温线越密集。因此，投影图上等温线的疏密可以反映出液相面的倾斜程度(图 8.28)。由于等温线使相图图面变得复杂，有些三元相图上是不画的。

(2) 在界线上(包括三角形的边上)用箭头表示二元液相线和三元界线的温度下降方向。如图 8.28(b)所示。

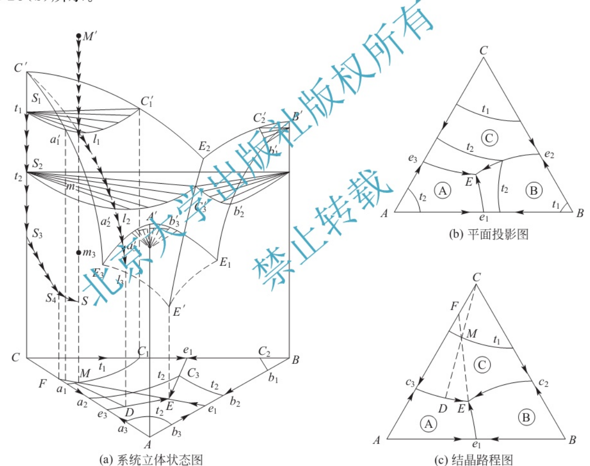




**图 8.28 具有一个低共熔点的简单三元系统相图**

(3) 对于一些特殊点，如各组分及化合物的熔点，二元、三元无变点的温度也往往直接在图上无变点附近注明。

(4) 对于无变量点，其温度也常列表表示。

(5) 也可根据分析析晶路程来判断点、线、面上温度的相对高低，对于界线的温度下降方向则往往需要运用后面将要学习的连线规则独立加以判断。

简单三元系统的析晶路程分析用图 8.28(a)、(c)来讨论。将组成为 M 的高温熔体 M′冷却，当其沿 $M'M$ 线向下移动到达 C 的液相面上的 $l_1$ 点($l_1$ 点温度为 $t_1$，其位于 $a_1{}'C_1{}'$ 等温线上)，液相开始析出 C 的第一粒晶体，因为固相中只有 C 晶体，固相点的位置处于 $CC'$ 上

的 $S_1$ 点。液相点随后将随着温度下降沿着此液相面变化，但液相面上的温度下降方向有许多路线，根据定比例规则(或杠杆规则)，当从液相只析出C晶体时，留在液相中的A、B两组分含量的比例不会改变，所以液相组成必沿着平面投影图上(图8.28(c))$CM$连线延长线的方向变化(或根据杠杆规则，析出的晶相C、系统总组成与液相组成必在一条直线上)。在空间图上，就是沿着 $l_1l_3$ 变化。当系统冷却到 $t_2$ 温度时，系统点达到 $m_2$，液相点到达 $l_2$，固相点则到达 $S_2$。根据杠杆规则，系统中的固相量随温度下降不断增加(虽然组成未变，仍为纯C)。当冷却过程中系统点到达 $m_3$ 时，液相点到达 $E_3E'$界线上的 $l_3$ 点(投影图上的 $D$ 点)，由于此界线是组分A和C的液相面的交线，因此从 $l_3$ 液相中将同时析出C和A晶体，而液相组成必沿着 $E_3E'$界线，向三元低共熔点 $E'$的方向变化(在投影图上沿平面界线 $e_3E$ 向温度下降的 $E$ 点变化)。在此析晶过程中，固相除了C晶相外，还增加了A晶体，因而固相点将离开 $S_3$ 向 $S_4$ 点移动(在投影图上离开 $C$ 点向 $F$ 点移动)。当系统冷却到低共熔温度 $T_E$ 时，系统点到达 $S$ 点，液相点到达 $E'$点，固相点到达 $S_4$ 点(投影图上的 $F$ 点)。按杠杆规则，这三点必在同一条等温的直线上。此时，从液相中开始同时析出C、A、B三种晶体，系统进入四相平衡状态，$F=0$。在这个等温析晶过程中，固相中除了C、A晶体又增加了B晶体，固相点必离开 $S_4$ 点向三棱柱内部运动，按照杠杆规则，固相点必定沿着 $E'SS_4$ 直线向 $S$ 点推进(投影图上离开 $F$ 点沿 $FE$ 线向三角形内的 $M$ 点运动)。当固相点回到系统点 $S$(投影图上固相点回到原始配料组成点 $M$)，意味着最后一滴液相在 $E'$结束结晶。此时系统重新获得一个自由度，系统温度又可继续下降。最后获得的结晶产物为晶相A、B、C。

上面讨论 $M$ 熔体的结晶路程用文字表达冗繁，我们常用平面投影图上固相、液相点位置的变化简明地加以表述。$M$ 熔体的结晶路程可以表示为(图8.28(c))：

$$\text{M(熔体)}\xrightarrow[P=2,\ F=2]{L\to C}D[C,\ C+(A)]\xrightarrow[P=3,\ F=1]{L\to A+C}E\text{(到达)}[F,\ A+C+(B)]$$

$$\xrightarrow[P=4,\ F=0]{L\to A+B+C}E\text{(消失)}[M,\ A+B+C]$$



上述结晶路程分析中各项的含义与二元系统相同，在此不重复说明。按照杠杆规则，液相点、固相点、总组成点，这三点在任何时刻必须处于一条直线。这就使我们能够在析晶的不同阶段，根据液相点或固相点的位置反推另一相组成点的位置，也可以利用杠杆规则计算某一温度下系统中的液相量和固相量。如液相到达 $D$ 点时(图8.28(c))：

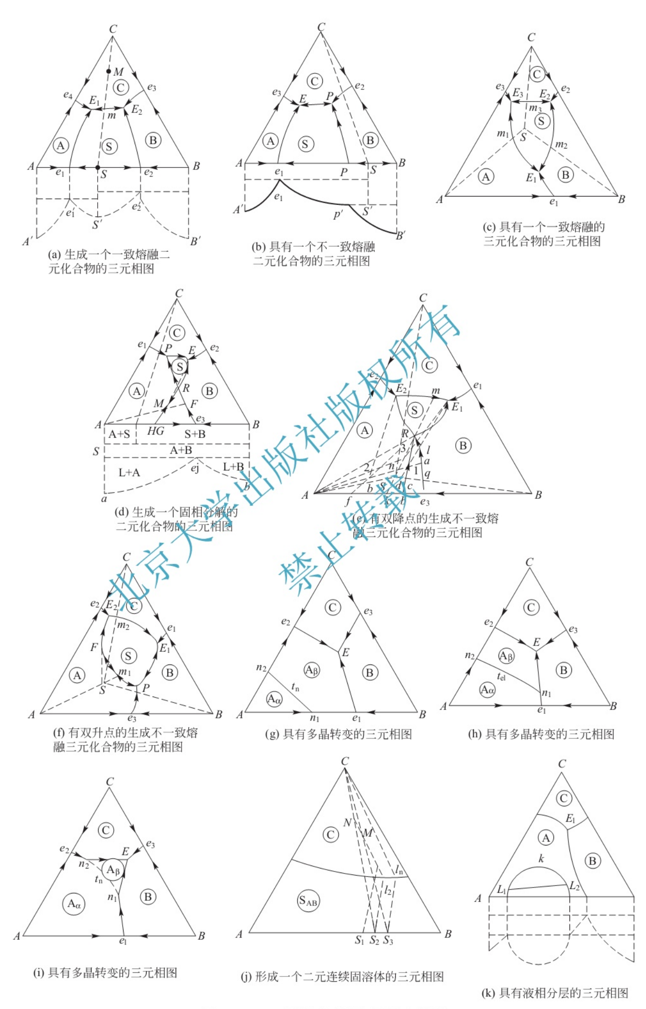
$$\text{固相量}:\text{液相量}=CM:CD$$

$$\text{液相量}:\text{液固总量(配料量)}=CM:CD$$

$$\text{固相量}:\text{液固总量(配料量)}=MD:CD$$

2. 生成一个一致熔融二元化合物的三元系统相图

由某两个组分间生成的二元化合物，其组成点必处于浓度三角形的某一条边上。设在A、B两组分间生成一个一致熔融化合物S(图8.29(a))，其熔点为 $S'$，S与A的低共熔点为 $e_1'$，S与B的低共熔点为 $e_2'$，图8.29(a)下部用虚线表示的就是A-B二元相图。在A-B二元相图上的 $e_1'S'e'_2$是化合物S的液相线，这条液相线在三元相图上必然会发展出一个S的液相面，即Ⓢ初晶区。这个液相面与A、B、C的液相面在空间相交，共得五条界线，两个三元低共熔点 $E_1$ 和 $E_2$。在平面图上 $E_1$ 位于ⒶⓈⒸ三个初晶区的交汇点，与 $E_1$ 点液相平衡的晶相是A、S、C。$E_2$ 位于ⓈⒷⒸ个初晶区的交汇点，与 $E_2$ 点液相平衡的是S、B、C晶相。




(a) 生成一个一致熔融二元化合物的三元相图

(b) 具有一个不一致熔融二元化合物的三元相图

(c) 具有一个一致熔融的三元化合物的三元相图

(d) 生成一个固相分解的二元化合物的三元相图

(e) 有双降点的生成不一致熔融三元化合物的三元相图

(f) 有双升点的生成不一致熔融三元化合物的三元相图

(g) 具有多晶转变的三元相图

(h) 具有多晶转变的三元相图

(i) 具有多晶转变的三元相图

(j) 形成一个二元连续固溶体的三元相图

(k) 具有液相分层的三元相图

**图 8.29 三元凝聚系统相图基本类型**

一致熔融化合物 S 的组成点位于其初晶区Ⓢ内，这是所有一致熔融二元或一致熔融三元化合物在相图上的特点。由于 S 是一个稳定化合物，它可以与组分 C 形成新的二元系统，从而将 A－B－C 三元系统划分为两个三元分系统 ASC 和 BSC。这两个三元分系统的相图形式与简单三元系统完全相同。显然，如果原始配料点落在△*ASC* 内，液相必在 $E_1$ 点结束析晶析晶产物为 A、S、C 晶体；如落在△*SBC* 内，则液相在 $E_2$ 点结束析晶，析晶产物为 S、B、C 晶体。

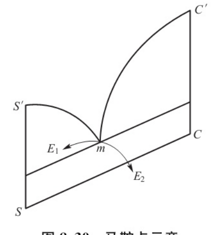



**图 8.30　马鞍点示意**

如同 $e_4$ 是 A－C 二元低共熔点一样，连线 *CS* 上的 *m* 点必定是 C－S 二元系统中的低共熔点。而在分三元 A－S－C 的界线仍 $mE_1$ 上，*m* 必定是整条 $E_1E_2$ 界线上的温度最高点。同时 *m* 点又是 *SC* 连线(S－C 二元系统)上的温度最低点。因此，*m* 点通常叫“马鞍点”或叫“范雷恩点”(图 8.30)。

3. 生成一个不一致熔融二元化合物的三元系统相图

图 8.29(b)是生成一个不一致熔融二元化合物的三元系统相图。A、B 组分间生成一个不一致熔融化合物 S。在 A－B 二元相图中，$e_1'p'$ 是与 S 的平衡液相线，而化合物 S 的组成点不在 $e_1'p'$ 的组成范围内。液相线 $e_1'p'$ 在三元相图中发展为液相面，即Ⓢ初晶区。显然，在三元相图中不一致熔融二元化合物 S 的组成点仍然不在其初晶区范围内。这是所有不一致熔融二元或三元化合物在相图上的特点。

由于 S 是一个高温分解的不稳定化合物，在 A－B 二元中，它不能和组分 A、组分 B 形成分二元系统，在 A－B－C 三元系统中，连线 *CS* 与图 8.29(a)中的连线 *CS* 不同，它不代表一个真正的二元系统，不能把 A－B－C 三元划分成两个分三元系统。相图中各相区、界线、无变量点的含义见表 8－11。



**表 8－11　图 8.29(b)中各点、线、面的含义**

| 点、线、面 | 性质 | 相平衡 | 点、线、面 | 性质 | 相平衡 |
|---|---|---|---|---|---|
| $e_1E$ | 共熔线，P=3，F=1 | L⇔A+S | $e_3E$ | 共熔线，P=3，F=1 | L⇔A+C |
| $pP$ | 转熔线，P=3，F=1 | L+B⇔S | Ⓐ区 | A 的初晶区，P=2，F=2 | L⇔A |
| $e_2P$ | 共熔线，P=3，F=1 | L⇔C+B | Ⓑ区 | B 的初晶区，P=2，F=2 | L⇔B |
| $E$ | 低共熔点，P=4，F=0 | $L_E$⇔A+C+S | Ⓒ区 | C 的初晶区，P=2，F=2 | L⇔C |
| $P$ | 转熔点，P=4，F=0 | $L_P$+B⇔S+C | Ⓢ区 | S 的初晶区，P=2，F=2 | L⇔S |

一个复杂的三元相图上往往有许多界线和无变点，只有首先判明这些界线和无变点的性质，才有可能讨论系统中任一配料在加热和冷却过程中发生的相变化。所以，在分析三元相图析晶路程以前，我们首先学习几条十分重要的规则。

(1) 连线规则。连线规则是用来判断界线温度变化方向的。

“将一界线(或其延长线)与相应的连线(或其延长线)相交，其交点是该界线上的温度最高点”。连线与界线相交有三种情况，如图 8.31 所示。*SC* 为连线，$E_1E_2$ 为相应界线。

所谓“相应的连线”，指与界线上液相平衡的两晶相组成点的连接直线。图 8.29(b)中界线 $e_2P$ 界线与其组成点连线 *BC*，交于 $e_2$ 点，则 $e_2$ 点是界线上的温度最高点，表示温度下降方向的箭头应指向 *P* 点。界线 *EP* 与其相应连线 *CS* 不直接相交，此时需延长界线使其相交，交点在 *P* 点右侧，因此，温降箭头应从 *P* 点指向 *E* 点。

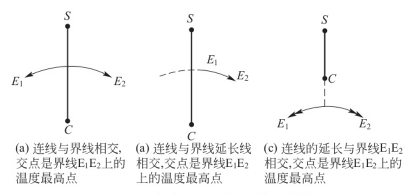



**图 8.31　连线与界线相交的三种情况**

(2) 切线规则。切线规则用于判断三元相图上界线的性质。

“将界线上某一点所做的切线与相应的连线相交，如交点在连线上，则表示界线上该处具有共熔性质；如交点在连线的延长线上，则表示界线上该处具有转熔性质，远离交点的晶相被回吸”。

图 8.29(b)上的界线 $e_1E$ 上任一点切线都交于相应连线 $AS$ 上，所以是共熔线。$pP$ 上任一点切线都交于相应连线 $BS$ 的延长线上，所以是一条转熔线，冷却时远离交点的 B 晶体被回吸，析出 S 晶体。图 8.29(f)上的界线 $E_2P$ 上任一点切线与相应的连线 $AS$ 相交有两种情况，在 $E_2F$ 段，交点在连线上，而在 $FP$ 段，交点在 $AS$ 的延长线上。因此，$E_2F$ 段界线具有共熔性质，冷却时从液相中同时析出 A、S 晶体；而 $FP$ 段具有转熔性质，冷却时远离交点的 A 晶体被回吸，析出 S 晶体。$F$ 点是界线上的一个转折点。

为了区别这两类界线，在三元相图上共熔界线的温度下降方向规定用单箭头表示，而转熔界线的温度下降方向则用双箭头表示。

(3) 重心规则。重心规则用于判断无量变点的性质。

“如无量变点处于其相应副三角形的重心位，则该无变点为低共熔点；如无变点处于其相应副三角形的交叉位，则该无变点为单转熔点；如无变点处于其相应副三角形的共轭位，则该无变点为双转熔点。”

所谓相应的副三角形，指与该无变点液相平衡的三个晶相组成点连成的三角形。图 8.29(f)无变点 $E_1$ 处于相应副△$SBC$ 的重心位，因而是低共熔点。无变量点 $P$ 处于其相应副△$ABS$ 的交叉位，因此 $P$ 点是一个单转熔点，回吸的晶相是远离 $P$ 点的角顶 $A$，析出的晶相是 S 和 B。在 $P$ 点发生下列相变化：$L_P+A \rightarrow S+B$。图 8.29(e)中无变量点 $R$ 处于相应的副△$ABS$ 的共轭位，因而 $R$ 是一个双转熔点。根据重心原理，被回吸的两种晶相是 A 和 B，析出的则是晶相 S。在 $R$ 点发生下列相变化：

$$L_R+A+B \rightarrow S。$$

判断无变点性质，除了上述重心规则，还可以根据界线的温降方向。凡属低共熔点，则三条界线的温降箭头一定都指向它。凡属单转熔点，两条界线的温降箭头指向它，另一条界线的温降箭头则背向它。被回吸的晶相是温降箭头指向它的两条界线所包围的初晶区的晶相(如图 8.29(b)中的 $P$ 点，回吸的是晶相 B)。因为从该无变点出发有两个温度升高的方向，所以单转熔点又称“双升点”。凡属双转熔点，只有一条界线的温降箭头指向它，另两条界线的温降箭头则背向它，所析出的晶体是温降箭头背向它的两条界线所包围的初晶区的晶相(如图 8.29(e)中的 $R$ 点，回吸的是 A、B 晶体，析出的是 S 晶体)。因为从该无变点出发，有两个温度下降的方向，所以双转熔点又称“双降点”。

(4) 三角形规则。三角形规则用于确定结晶产物和结晶终点。

“原始熔体组成点所在三角形的三个顶点表示的物质即为其结晶产物；与这三个物质相应的初晶区所包围的三元无变量点是其结晶结束点”。

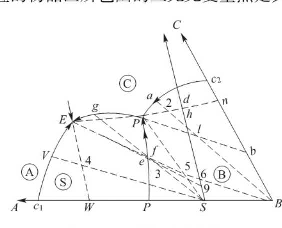



**图 8.32　析晶路程分析**

根据此规则，凡组成点落在图 8.29(b)上 $\triangle SBC$ 内的配料，其高温熔体析晶过程完成以后所获得的结晶产物是 S、B、C，而液相在 $P$ 点消失。凡组成点落在 $\triangle ASC$ 内的配料，其高温熔体析晶过程完成以后所获得的析晶产物为 A、S、C，液相则在 $E$ 点消失。运用这一规律，我们可以验证对结晶路程的分析是否正确。

图 8.32 是图 8.29(b)中富 B 部分的放大图。图上共列出六个配料点，其析晶路程具有代表性。我们分别讨论其冷却析晶过程。

熔体 1 的析晶路程：

$$\text{熔体 1}\xrightarrow[P=1,\ F=3]{\text{L}}1[B,\ (\text{B})]\xrightarrow[P=2,\ F=2]{\text{L}\to\text{B}}\alpha[B,\ \text{B}+(\text{C})]\xrightarrow[P=3,\ F=1]{\text{L}\to\text{B}+\text{C}}$$

$$P(\text{到达})[b,\ \text{B}+\text{C}+(\text{S})]\xrightarrow[P=4,\ F=0]{\text{L}+\text{B}\to\text{S}+\text{C}}P(\text{消失})[l,\ \text{S}+\text{B}+\text{C}]$$

熔体 2 的析晶路程：

$$\text{熔体 2}\xrightarrow[P=1,\ F=3]{\text{L}}2[\text{B},\ (\text{B})]\xrightarrow[P=2,\ F=2]{\text{L}\to\text{B}}\alpha[B,\ \text{B}+(\text{C})]\xrightarrow[P=3,\ F=1]{\text{L}\to\text{B}+\text{C}}$$

$$P(\text{到达})[n,\ \text{B}+\text{C}+(\text{S})]\xrightarrow[P=4,\ F=0]{\text{L}+\text{B}\to\text{S}+\text{C}}P(\text{离开})[d,\ \text{S}+\text{C}(\text{B 消失})]\xrightarrow[P=3,\ F=1]{\text{L}\to\text{S}+\text{C}}$$

$$E(\text{到达})[h,\ \text{S}+\text{C}+(\text{A})]\xrightarrow[P=4,\ F=0]{\text{L}\to\text{A}+\text{S}+\text{C}}E(\text{消失})[2,\ \text{A}+\text{S}+\text{C}]$$

熔体 3 的析晶路程：

$$\text{熔体 3}\xrightarrow[P=1,\ F=3]{\text{L}}3[B,\ (\text{B})]\xrightarrow[P=2,\ F=2]{\text{L}\to\text{B}}e[B,\ \text{B}+(\text{S})]\xrightarrow[P=3,\ F=1]{\text{L}+\text{B}\to\text{S}}$$

$$f[S,\ \text{S}+(\text{B 消失})]\xrightarrow[P=2,\ F=2]{\text{L}\to\text{S}(\text{穿相区})}g[S,\ \text{S}+(\text{C})]\xrightarrow[P=3,\ F=1]{\text{L}\to\text{S}+\text{A}}$$

$$E(\text{到达})[q,\ \text{S}+\text{C}+(\text{A})]\xrightarrow[P=4,\ F=0]{\text{L}\to\text{A}+\text{S}+\text{C}}E(\text{消失})[3,\ \text{A}+\text{S}+\text{C}]$$

熔体 4 的析晶路程：

$$\text{熔体 4}\xrightarrow[P=1,\ F=3]{\text{L}}4[\text{S}(\text{S})]\xrightarrow[P=2,\ F=2]{\text{L}\to\text{S}}V[S,\ \text{S}+(\text{A})]\xrightarrow[P=3,\ F=1]{\text{L}\to\text{A}+\text{S}}$$

$$E(\text{到达})[W,\ \text{A}+\text{S}+(\text{C})]\xrightarrow[P=4,\ F=0]{\text{L}\to\text{A}+\text{S}+\text{C}}E(\text{消失})[4,\ \text{A}+\text{S}+\text{C}]$$

熔体 5 的析晶路程：

$$\text{熔体 5}\xrightarrow[P=1,\ F=3]{\text{L}}5[\text{B}(\text{B})]\xrightarrow[P=2,\ F=2]{\text{L}\to\text{B}}e[B,\ \text{B}+(\text{S})]\xrightarrow[P=3,\ F=1]{\text{L}+\text{B}\to\text{S}}P(\text{不停留})$$

$$[S,\ \text{S}+(\text{C})]\xrightarrow[P=3,\ F=1]{\text{L}\to\text{S}+\text{C}}E(\text{到达})[r,\ \text{S}+\text{C}+(\text{A})]\xrightarrow[P=4,\ F=0]{\text{L}\to\text{A}+\text{S}+\text{C}}E(\text{消失})[5,\ \text{A}+\text{S}+\text{C}]$$

熔体 6 的组成刚好在 $SC$ 连线上，最终的析晶产物为晶体 S 和晶体 C，在 $P$ 点析晶结束。其析晶路程请读者自己分析。

从以上析晶路程分析，可得到许多规律性的东西，总结于表 8-12 中。

**表 8-12　不同组成熔体的析晶规律**

| 组成 | 无变量点的反应 | 析晶终点 | 析晶终相 |
|---|---|---|---|
| 组成在△$ASC$内 | $L_E$⇔A+S+C，B先消失 | $E$ | A+S+C |
| 组成在△$BSC$内 | $L_P$+B⇔S+C，$L_P$先消失 | $P$ | B+S+C |
| 组成在$SC$连线上 | $L_P$+B⇔S+C，B和$L_P$同时消失 | $P$ | S+C |
| 组成在$pPS$内 | $L_E$⇔A+S+C，穿相区，不经过$P$点 | $E$ | A+S+C |
| 组成在$PS$内 | $L_E$⇔A+S+C，在$P$点不停留 | $E$ | A+S+C |

上面讨论的都是平衡析晶过程，平衡加热过程应是上述平衡析晶过程的逆过程。从高温平衡冷却和从低温平衡加热到同一温度，系统所处的状态应是完全一样的。在分析了平衡析晶以后，我们再以配料4为例说明平衡加热过程。配料4处于△$ASC$内，其高温熔体平衡析晶终点是$E$点，因而配料中开始出现液相的温度应是$T_E$，此时，$A+S+C$⇔$L_E$(注意：原始配料用的是A、B、C三组分，但按热力学平衡状态的要求，在低温下A、B已通过固相反应生成化合物S，B已耗尽。由于固相反应速度很慢，实际过程往往并非如此。这里讨论的前提是平衡加热)，即在$T_E$温度下A、S、C晶体不断低共熔生成$E$组成的熔体。由于四相平衡，液相点保持在$E$点不变，固相点则沿$E_4$连线延长线方向变化，当固相点到达$AB$边上的$W$点，表明固相中的C晶体已熔完，系统温度可以继续上升。由于系统中此时残留的晶相是A和S，因而液相点不可能沿其他界线变化，只能沿与A、S晶相平衡的$e_1E$界线向温升方向的$e_1$点运动。$e_1E$是一条共熔界线，升温时发生共熔过程A+S⇔L，A和S晶体继续熔入熔体。当液相点到达$V$点时，固相组成从$W$点沿AS线变化到$S$点，表明固相中的A晶体已全部熔完，系统进入液相与S晶体的两相平衡状态。液相点随后将随温度升高，沿S的液相面从$V$点向4点接近。温度升到液相面上的4点温度，液相点与系统点(原始配料点)重合，最后一粒S晶体熔完，系统进入高温熔体的单相平衡状态，不难看出，此平衡加热过程是配料4熔体的平衡冷却析晶过程的逆过程。

4. 生成一个固相分解的二元化合物的三元系统相图

图8.29(d)中，A、B二组分间生成一个固相分解的化合物S，其分解温度低于A、B二组分的低共熔温度，因而不可能从A、B二元的液相线$ae'_3$及$be'_3$直接析出S晶体。但从二元发展到三元时，液相面温度是下降的，如果降到化合物S的分解温度$T_R$以下，则有可能从液相中直接析出S。图中Ⓢ即为二元化合物S在三元中的初晶区。

该相图的一个异常特点是系统具有三个无变量点$P$、$E$、$R$，但只能划出与$P$、$E$点相应的副三角形。与$R$点液相平衡的三晶相A、S、B组成点处于同一直线，不能形成一个相应的副三角形。根据三角形规则，在此系统内任一三元配料只可能在$P$点或$E$点结束结晶，而不能在$R$点结束结晶。根据三条界线温降方向判断，$R$点是一个双转熔点，在$R$点发生转熔过程$L_R$+A+B⇔S。如果分析$M$点结晶路程，可以发现，在$R$点进行上述转熔过程时，实际上液相量并未减少，所发生的变化仅仅是A和B生成化合物S(液相起介质作用)，$R$点因此当然不可能成为析晶终点。像$R$这样的无变点常被称为过渡点。

图8.29(d)中M熔体在冷却过程中的析晶路程如下：

$$\text{M(熔体)}\xrightarrow[P=1,\ F=3]{\text{L}} M[A,\ (\text{A})]\xrightarrow[P=2,\ F=2]{\text{L}\to\text{A}} F[A,\ \text{A}+(\text{B})]\xrightarrow[P=3,\ F=1]{\text{L}\to\text{A+B}}$$

$$R\text{(到达)}[H,\ \text{A+B+(S)}]\xrightarrow[P=4,\ F=0]{\text{L+A+B}\to\text{S}} R\text{(离开)}[H,\ \text{S+B+(A 消失)}]\xrightarrow[P=3,\ F=1]{\text{L}\to\text{S+B}}$$

$$E\text{(到达)}[G,\ \text{S+B+(C)}]\xrightarrow[P=4,\ F=0]{\text{L}\to\text{S+B+C}} E\text{(消失)}[M,\ \text{S+B+C}]$$

5. 具有一个一致熔融三元化合物的三元系统相图

图 8.29(c)中的三元化合物 S 的组成点处于其初晶区Ⓢ内，因而是一个一致熔融化合物。由于生成的化合物是一个稳定化合物，连线 $SA$、$SB$、$SC$ 都代表一个独立的二元系统，$m_1$、$m_2$、$m_3$ 分别是其二元低共熔点。整个系统被三根连线划分成三个简单三元 A－B－S，B－S－C 及 A－S－C，$E_1$、$E_2$、$E_3$ 分别是它们的低共熔点。

6. 具有一个不一致熔融三元化合物的三元系统相图

图 8.29(e)、(f)中三元化合物 S 的组成点位于其初晶区Ⓢ以外，因而是一个不一致熔融化合物。在划分成副三角形后，根据重心规则判断，图 8.29(f)中的 $P$ 点是单转熔点，在 $P$ 点发生转熔过程 $L_P+A\Leftrightarrow B+S$。图 8.29(e)中的 $R$ 点是一个双转熔点，在 $R$ 点发生的相变化是 $L_R+A+B\Leftrightarrow S$。按照切线规则判断界线性质时，发现图 8.29(f)上 $E_2P$ 线具有从共熔性质变为转熔性质的转折点，因而在同一条界线上既有单箭头又有双箭头。

本系统配料的结晶路程可因配料点位置不同而出现多种变化，特别在转熔点的附近区域。图 8.29(e)中 1、2、3 点的析晶路程分析如下。

熔体 1 的析晶路程：

熔体 1 $\xrightarrow[P=1,\ F=3]{L}$ 1[$A$，(A)] $\xrightarrow[P=2,\ F=2]{L\to A}$ $\alpha$[A，A+(B)] $\xrightarrow[P=3,\ F=1]{L\to A+B}$ $R$(到达)[$b$，A+B+(S)] $\xrightarrow[P=4,\ F=0]{L+A+B\to S}$ $R$(离开)[$c$，S+B+A(消失)] $\xrightarrow[P=3,\ F=1]{L+B\to S}$ $E_1$(到达)[$d$，S+B+(C)] $\xrightarrow[P=4,\ F=0]{L\to S+B+C}$ $E_2$(消失)[1，S+B+C]

熔体 2 的析晶路程：

熔体 2 $\xrightarrow[P=1,\ F=3]{L}$ 2[A，(A)] $\xrightarrow[P=2,\ F=2]{L\to A}$ $\alpha$[A，A+(B)] $\xrightarrow[P=3,\ F=1]{L\to A+B}$ $R$(到达)[$f$，A+B+(S)] $\xrightarrow[P=4,\ F=0]{L+A+B\to S}$ $R$(消失)[$g$，A+S(B 消失)] $\xrightarrow[P=3,\ F=1]{L+A\to S}$ $E_2$(到达)[$h$，A+S+(C)] $\xrightarrow[P=4,\ F=0]{L\to A+S+C}$ $E_2$(消失)[2，A+S+C]

熔体 3 的析晶路程：

熔体 3 $\xrightarrow[P=1,\ F=3]{L}$ 3[$A$，(A)] $\xrightarrow[P=2,\ F=2]{L\to A}$ $j$[A，A+(B)] $\xrightarrow[P=3,\ F=1]{L\to A+B}$ $R$(到达)[$k$，A+B+(S)] $\xrightarrow[P=4,\ F=0]{L+A+B\to S}$ $R$(离开)[$S$，S+(A，B 同时消失)] $\xrightarrow[P=2,\ F=2]{L\to S(\text{穿相区})}$ $E_2m$[$S$，S+(C)] $\xrightarrow[P=3,\ F=1]{L\to S+C}$ $E_1$(到达)[$n$，S+C+(B)] $\xrightarrow[P=4,\ F=0]{L\to S+B+C}$ $E_1$(消失)[3，S+B+C]

7. 固相具有多晶转变的三元系统相图

图 8.29(g)～图 8.29(i)中的组分 A 高温下的晶型是 α 型，$t_n$ 温度下转变为 β 型。$t_n$ 和 A－B，A－C 两个系统的低共熔点有不同的相对位置，分为三种不同的情况。第一种，$t_n>e_1$，$t_n>e_2$(图 8.29(g))。第二种情况，$t_n<e_1$，$t_n>e_2$(图 8.29(h))。第三种情况，$t_n<e_1$，$t_n<e_2$(图 8.29(i))。

显然，三元相图上的晶型转变线与某一等温线是重合的，该等温线表示的温度即晶型转变温度。

8. 形成一个二元连续固溶体的三元系统相图(其他两个均为最简单的二元系统)

这类系统的相图如图 8.29(j)所示。组分 A、B 形成连续固溶体，而 A－C，B－C 则为两个简单二元。在此相图上有一个 C 的初晶区，一个 $S_{A(B)}$ 固溶体的初晶区。从界线液相中同时析出 C 晶体和 $S_{A(B)}$ 固溶体。结线 $l_1S_1$，$l_2S_2$，$l_nS_n$ 表示与界线上不同组成液相相平衡的 $S_{A(B)}$ 固溶体的不同组成。由于此相图上只有两个初晶区和一条界线，不可能出现四相平衡，所以相图上没有三元无变点。

M 熔体冷却时首先析出 C 晶体，液相点到达界线上的 $l_1$ 后，从液相中同时析出 C 晶体和 $S_1$ 组成的固溶体。当液相点随温度下降沿界线变化到 $l_2$ 点时，固溶体组成到达 $S_2$ 点，固相总组成点在 $l_2M$ 的延长线与 $CS_2$ 连线的交点 $N$。当固溶体组成到达 $S_n$ 点，$C$、$M$、$S_n$ 三点成一直线时，液相必在 $l_n$ 消失，析晶过程结束。

9. 具有液相分层的三元系统相图

图 8.29(k)中的 A－C，B－C 均为简单二元系统，而 A－B 二元中有液相分层现象。从二元发展为三元时，C 组分的加入使分液范围逐渐缩小，最后在 $K$ 点消失。在分液区内，两个相互平衡的液相组成，由一系列结线表示(图 8.29(k)中的结线 $L_1L_2$)。

10. 三组分生成连续固溶体的三元系统相图

此类相图的立体图如图 8.33 所示。立体图被一个凸起的液相面和向下凹的固相面划分为三个空间。液相面以上的空间为液相区；固相面以下的空间为固溶体 $S_{ABC}$ 固相区；两个曲面间所包围的空间则为固溶体 $S_{ABC}$ 固相与液相共存区。

图 8.33 中的 $S_1l_1$ 和 $S_nl_n$ 是固溶体晶相和液相在等温平衡时(组成)的连结线。$l_1l_n$ 是熔体 M 在结晶过程中液相组成沿液相面变化的途径，称为结晶线。$S_1S_n$ 为相应的固溶体组成的变化途径。

图 8.34 为图 8.33 在其底部的投影。其中表示了各等温面($t_1$、$t_2$、$t_n$)与液相面和固相面相交得出的等温液相线(实线)和固相线(虚线)，以及组成为 M 的熔体的结晶过程中固液相组成的变化途径。由图 8.34 可以看出熔体 M 冷却到 $t_1$ 温度时开始析出固溶体，而在 $t_n$ 温度下结晶结束。



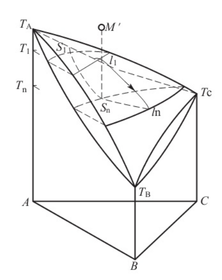


图 8.33 三组分生成连续固溶体的三元系统相图(立体图)

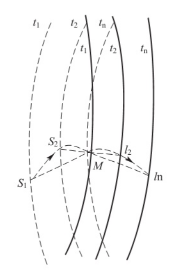


图 8.34 图 8.33 在其底部的投影

下面看一下熔体 $M$ 的结晶过程。当熔体的状态由 $M'$ 点变化到 $l_1$ 点时，从溶液中开始析出组成为 $S_1$ 的固溶体。在图 8.34 中则根据切线规则通过 $M$ 点作切线，与 $t_1$ 固相等温线交于 $S_1$ 点。继续冷却时，液相组成沿曲线 $l_1l_n$ 从 $l_1$ 向 $l_n$ 点，固相组成则沿曲线 $S_1S_n$ 从 $S_1$ 向 $S_n$ 变化。$l_1l_n$ 和 $S_1S_n$ 并不在同一垂直平面上，在图 8.33 中的投影 $M(l_1)l_n$ 和 $S_1M(S_n)$ 就说明了这一点。液相组成在结晶过程中逐渐离开原来的组成，而固溶体 $S_{ABC}$ 的组成则向原始组成靠近。当液相消失时，固溶体的组成点到达 $S_n$ 点(图 8.33 个 $t_n$ 上的 $M$ 点)，结晶结束。在熔体 M 的整个结晶过程中，连接 $l_1l_n$ 和 $S_1S_n$ 曲线上各相应点得到的结线，一方面保持其水平状态，同时它的一端沿曲线 $l_1l_n$，另一端沿曲线 $S_1S_n$，以 $M'S_n$ 为轴，不停地转动。另外，在析出初晶相的过程中，液相组成的变化，不是像前面所讨论的各种相图那样沿直线进行，而是沿已知的弯曲结晶线变化，如图 8.34 所示。初晶相的组成也同样随温度的变化而沿着另一曲线变化。

### 8.4.3 分析复杂相图的主要步骤

以上讨论了三元相图的十种基本类型、分析方法及主要规律，它是分析复杂相图的基础。有关专业的实际相图，经常包含多种化合物，大多比较复杂。为了看图和用图的方便，经常需要对复杂系统进行基本分析。现将其主要步骤概括如下：

(1) 判断化合物的性质。根据化合物组成点是否在其初晶区内，判断化合物性质属一致熔或不一致熔。

(2) 划分三角形。按照三角形化的原则和方法划分三角形，使复杂相图简单化。

(3) 标出界线上温度下降方向。应用连结线规则(即温度最高点规则)判断或标出界限曲线的温度箭头。

(4) 判断界线性质。应用切线规则判断界限曲线的性质：共熔线(标单箭头)或转路线(标双箭头)或有性质转变点的界线。

(5) 确定无变量点的性质。根据三元无变量点与其对应三角形的相对位置关系，或者根据汇交无变量点的三条界线上的温度下降方向，来确定无变量点的性质。三元无变量点类型及判别方法见表 8-13。



**表 8-13　三元无变量点类型及判别方法**

| 性质 | 低共熔点 | 双升点(单转熔) | 双降点(双转熔) | 过渡点(化合物分解或形成) | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | 双升形 | 双降形 |
| 图例 | C, E, A, B; 三角形 A B C 内点 E | C, P, A, B; 三角形 A D C 外点 P | C, R, A, B; 三角形 A B, C, R, S | A, B, $f_m$, D; A D B | D, $f_m$, A, B; A D B |
| 相平衡关系 | $L_{(E)} \rightleftharpoons A+B+C$<br>三固相共析晶或共熔 | $L_{(P)}+A \rightleftharpoons D+C$<br>远离 P 点的晶相(A)转熔 | $L_{(R)}+A+B \rightleftharpoons S$<br>远离 R 点的两晶相(A+B)熔 | $(L)+AmBn \underset{t_z}{\overset{t_m}{\rightleftharpoons}} mA+nB+(L)$<br>化合物 AmBn(D)的分解或开成 | |

（续）

| 性质 | 低共熔点 | 双升点（单转熔） | 双降点（双转熔） | 过渡点（化合物分解或形成） | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | 双升形 | 双降形 |
| 判别方法 | $E$点在对应分三角形之内构成重心关系 | $P$点在对应分三角形之外构成相对位关系 | $R$点在对应分三角形之处构成共轭位关系 | 过渡点无对应三角形，相平衡的三晶相组成点在一条直线上 | |
| 是否析晶终点 | 是 | 视物系组成点位置而定 | 视物系组成点位置而定 | 否（只是析晶过程经过点） | |

（6）分析冷却析晶过程（或加热熔融过程）。按照冷却（或加热）过程的相交规律，选择一些物系点分析析晶（或熔融）过程。必要时根据杠杆规则进行计算和判断。

### 8.4.4 三元相图及应用

1. $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ 系统

$CaO-Al_2O_3-SiO_2$ 系统的三元相图图形比较复杂（图8.35）。可按如下步骤详细阅读。



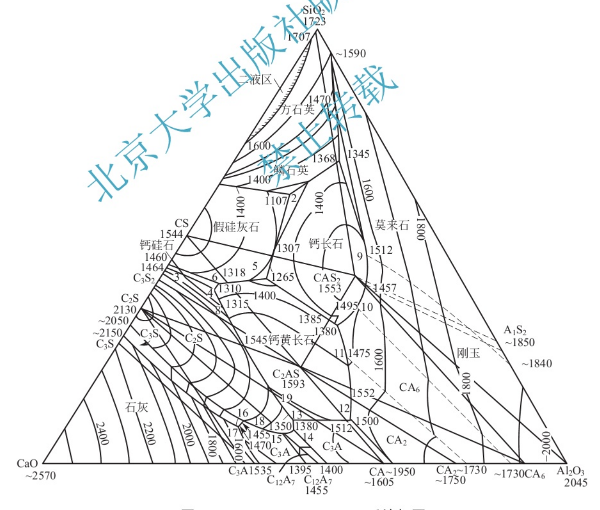



图8.35 $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ 系统相图

（1）首先看系统中生成多少化合物，找出各化合物的初晶区，根据化合组成点与其初晶区的位置关系，判断化合物的性质。本系统共有十个二元化合物，其中四个是一致熔融化合物：CS、$C_2S$、$C_{12}A_7$、$A_3S_2$，六个不一致熔融化合物：$C_3S_2$、$C_3S$、$C_3A$、CA、$CA_2$、

$CA_6$。两个三元化合物 $CAS_2$(钙长石)及 $C_2AS$(铝方柱石)都是一致熔融的。这些化合物的熔点或分解温度都标在相图上各自的组成点附近。

(2) 如果界线上未标明等温线，也未标明界线的温降方向，则需要运用连线规则，首先判明各界线的温度下降方向，再用切线规则判明界线性质。然后，在界线上打上相应的单箭头或双箭头。

(3) 运用重心规则判断各无变点性质。如果在判断界线性质时，已经先画出了与各界线相应的连线，则与无变点相应的副三角形已经自然形成；如果先画出与各无变点相应的副三角形，则与各界线相应的连线也会自然形成。

需要注意的是，不能随意在两个组成点间连线或在三个组成点间连副三角形。如 $A_3S_2$ 与 CA 组成点间不能连线，因为相图上这两个化合物的初晶区并无共同界线，液相与这两个晶相并无平衡共存关系，在 $A_2S_2$、CA、$Al_2O_3$ 的组成点间也不能连副三角形，因为相图上不存在这三个初晶区相交的无变点，它们并无共同析晶关系。

三元相图上的无变点必定都处于三个初晶区、三条界线的交点，而不可能出现其他的形式，否则是违反相律的。

在一般情况下，有多少个无变点，就可以将系统划分成多少相应的副三角形(有时副三角形的数目可能少于无变点数目)。本系统共有 19 个无变点，除去晶型转变点，整个相图可以划分成 15 个副三角形。在副三角形划分以后，根据配料点所处的位置，运用三角形规则，就可以很容易地预先判断任一配料的结晶产物和结晶终点。

本系统 15 个无变点及其性质见表 8-14。

**表 8-14　系统中的无变量点及其性质**

| 图中点号 | 相平衡 | 平衡性质 | 平衡温度/℃ | 组成(%) | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | CaO | $Al_2O_3$ | $SiO_2$ |
| 1 | L⇔磷石英+$CAS_2$+$A_3S_2$ | 低共熔点 | 1345 | 9.8 | 19.8 | 70.4 |
| 2 | L⇔磷石英+$CAS_2$+α-CS | 低共熔点 | 1170 | 23.3 | 14.7 | 62.0 |
| 3 | α-CS⇔α′-CS(存在液相及 $C_3S_2$) | 多晶转变 | 1450 | 53.3 | 4.2 | 42.8 |
| 4 | α′-CS+L⇔$C_3S_2$+$C_2AS$ | 单转熔点 | 1315 | 48.2 | 11.9 | 39.9 |
| 5 | L⇔$C_2AS$+$CAS_2$+α-CS | 低共熔点 | 1265 | 38.0 | 20.0 | 42.0 |
| 6 | L⇔$C_2AS$+$C_3S_2$+α-CS | 低共熔点 | 1310 | 47.2 | 11.8 | 41.0 |
| 7 | L⇔$C_2AS$+$CAS_2$+$CA_6$ | 低共熔点 | 1380 | 29.2 | 39.0 | 31.8 |
| 8 | α-$C_2S$⇔α′-$C_2S$(存在液相及 $C_2AS$) | 多晶转变 | 1450 | 49.0 | 14.4 | 36.6 |
| 9 | $Al_2O_3$+L⇔$CAS_2$+$A_3S_2$ | 单转熔点 | 1512 | 15.6 | 36.5 | 47.0 |
| 10 | $Al_2O_3$+L⇔$CAS_2$+$CA_6$ | 单转熔点 | 1495 | 23.0 | 41.0 | 36.0 |
| 11 | $CA_2$+L⇔$C_2AS$+$CA_6$ | 单转熔点 | 1475 | 31.2 | 44.5 | 24.3 |
| 12 | L⇔$C_2AS$+CA+$CA_2$ | 低共熔点 | 1500 | 37.5 | 53.2 | 9.3 |
| 13 | $C_2AS$+L⇔α′-CS+CA | 单转熔点 | 1380 | 48.3 | 42.0 | 9.7 |
| 14 | L⇔α′-$C_2S$+CA+$C_{12}A_7$ | 低共熔点 | 1335 | 49.5 | 43.7 | 6.8 |
| 15 | L⇔α′-$C_2S$+$C_3A$+$C_{12}A_7$ | 低共熔点 | 1335 | 52.0 | 41.2 | 6.8 |
| 16 | $C_3S$+L⇔$C_3A$+α-$C_2S$ | 单转熔点 | 1455 | 58.3 | 33.0 | 8.7 |
| 17 | CaO+L⇔$C_3A$+$C_2S$ | 单转熔点 | 1470 | 59.7 | 32.8 | 7.5 |
| 18 | α-$C_2S$⇔α′-$C_2S$(存在液相及 $C_3A$) | 多晶转变 | 1450 | | | |
| 19 | α-$C_2S$⇔α′-$C_2S$(存在液相及 $C_2AS$) | 多晶转变 | 1450 | | | |

(4) 仔细观察相图上是否存在晶型转变，液相分层或形成固溶体等现象。本相图在富硅部分液相有分液区(2L)，它是从 $CaO-SiO_2$ 二元的分液区发展而来的。此外，在 $SiO_2$ 初晶区还有一条1470℃的方石英与鳞石英之间的晶型转变线。

$CaO-Al_2O_3-SiO_2$ 系统与许多硅酸盐产品有关，其富钙部分相图与硅酸盐水泥生产关系尤为密切。在这一部分相图上(图8.36)，共有三个无变点 $h$、$k$、$F$(表8-14中的17、16、15)，$h$、$k$ 是单转熔点，$F$ 是低共熔点。与这三个无变点相应的副三角形是 $CaO-C_3A-C_3S$，$C_3S-C_3A-C_2S$，$C_2S-C_3A-C_{12}A_7$。用切线规则判断，CaO 与 $C_2S$ 初晶区的界线在 $Z$ 点从转熔界线变为共熔界线，而 $C_3S$ 与 $C_2S$ 初晶区的界线则在 $Y$ 点从共熔性质变为转熔性质。在 $Yk$ 段，冷却时，$L+C_2S \Leftrightarrow C_3S$，即 $C_2S$ 被回吸，生成 $C_3S$。但到达 $k$ 点，$L_k+C_3S \Leftrightarrow C_2S+C_3A$，即 $C_3S$ 被回吸，生成 $C_2S$。这个有趣的现象说明，系统从三相平衡进入四相平衡是一种质的飞跃，而不是量的渐变，不能简单地从三相平衡关系类推四相平衡关系。

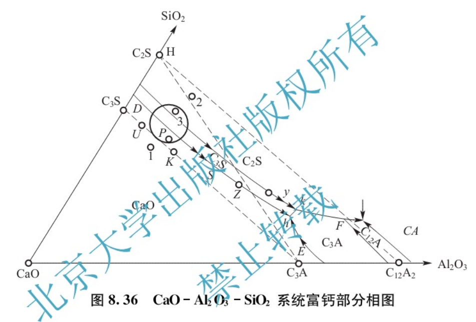





**图8.36 $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ 系统富钙部分相图**

我们以硅酸盐水泥熟料的典型配料图上的点3为例，分析一下结晶路程。将配料3加热到高温完全熔融(约2000℃)，然后平衡冷却析晶，从熔体中首先析出 $C_2S$，液相组成沿 $C_2S-3$ 连线的延长线变化到 $C_2S-C_3S$ 界线时，开始从液相中同时析出 $C_2S$ 与 $C_3S$。液相点随温度下降沿界线变化到 $Y$ 点时，共析晶过程结束，转熔过程开始，$C_2S$ 被回吸，析出 $C_3S$。当系统冷却到 $k$ 点温度(1455℃)，液相点沿 $Yk$ 界线到达 $k$ 点，系统进入无变量状态，$L_k$ 液相与 $C_3S$ 晶体不断反应生成 $C_2S$ 与 $C_3A$。由于配料点处于三角形 $C_3S-C_2S-C_3A$ 内，最后 $L_k$ 首先耗尽，结晶过程在 $k$ 点结束。获得的结晶产物是 $C_3S$、$C_2S$、$C_3A$。

下面我们就硅酸盐水泥生产中的配料、烧成及冷却，结合相图加以讨论，以提高利用相图分析实际问题的能力。

(1) 硅酸盐水泥的配料。硅酸盐水泥熟料中含有 $C_3S$、$C_2S$、$C_3A$、$C_4AF$ 四种矿物，相应的组成氧化物为 CaO、$SiO_2$、$Al_2O_3$、$Fe_2O_3$。因为 $Fe_2O_3$ 含量较低(2%～5%)，可以合并入 $Al_2O_3$ 考虑，$C_4AF$ 则相应计入 $C_2A$，这样可以用 $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ 三元来表示硅酸盐水泥的配料组成。

根据三角形规则，配料点落在何副三角形，最后析晶产物便是这个副三角形三个角顶所表示的三种晶相。图中1点配料处于三角形 $CaO-C_3A-C_3S$ 中，平衡析晶产物中将有游离CaO。2点配料处于三角形 $C_2S-C_3A-C_{12}A_7$ 内，平衡析晶产物中将有 $C_{12}A_7$，而没有 $C_3S$，

前者的水硬活性很差，而后者是水泥中最重要的水硬矿物。因此，这两种配料都不符合硅酸盐水泥熟料矿物组成的要求。硅酸盐水泥生产中熟料的实际组成是2%～67%CaO，20%～24%$SiO_2$，6.5%～13%($Al_2O_3+Fe_2O_3$)，即在三角形$C_3S-C_3A-C_2S$内的小圆圈内波动。从相平衡的观点看这个配料是合理的，因为最后析晶产物都是水硬性能良好的胶凝矿物。以$C_3S-C_2S-C_3A$作为一个浓度三角形，根据配料点在此三角形中的位置，可以读出平衡析晶时水泥熟料中各矿物的含量。

(2) 烧成。工艺上不可能将配料加热到2000℃左右完全熔融，然后平衡冷却析晶。实际上是采用部分熔融的烧结法生产熟料。因此，熟料矿物的形成并非完全来自液相析晶，固态组分之间的固相反应起着更为重要的作用。为了加速固相反应，液相开始出现的温度及液相量至关重要。如果是非常缓慢的平衡加热，则加热熔融过程应是缓慢冷却平衡析晶的逆过程，且在同一温度下，应具有完全相同的平衡状态。以配料3为例，其结晶终点是$k$点，则平衡加热时应在$k$点出现与$C_3S$，$C_2S$，$C_2A$平衡的$L_k$液相。但$C_3S$很难通过纯固相反应生成(如果很容易，水泥就不需要在1450℃的高温下烧成了)，在1200℃以下组分间通过固相反应生成的是反应速度较快的$C_{12}A_7$、$C_3A$、$C_2S$。因此，液相开始出现的温度并不是$k$点的1445℃，而是与这三个晶相平衡的$F$点温度1335℃(事实上，由于工艺配料中含有$Na_2O$、$K_2O$、MgO等其他氧化物，液相开始出现的温度还要低，约1250℃)。$F$点是一个低共熔点，加热时$C_2S+C_3A+C_{12}A_7 \Leftrightarrow L_k$，即$C_3S$、$C_2A$、$C_{12}A_7$低共熔形成$F$点液相。当$C_{12}A_7$熔完后，液相组成将沿$Fk$界线变化，升温过程中$C_2S$与$C_3A$继续熔入液相，液相量随温度升高不断增加。系统中一旦形成液相，生成$C_3S$的固相反应$C_2S+CaO \Leftrightarrow C_3S$的反应速度即大大增加。从某种意义上说，水泥烧成的核心问题是如何创造良好的动力条件促成熟料中的主要矿物$C_3S$大量生成。$C_{12}A_7$是在非平衡加热过程中在系统中出现的一个非平衡相，但它的出现降低了液相开始形成温度，对促进热力学平衡相$C_3S$的大量生成是有帮助的。



(3) 冷却。水泥配料达到烧成温度时所获得的液相量20%～30%。在随后降温过程中，为了防止$C_3S$分解及$\beta-C_2S$发生晶型转化，工艺上采取快速冷却措施，因而冷却过程也是不平衡的。这种不平衡的冷却过程可以用下面两种模式加以讨论。

① 急冷。此时冷却速度超过熔体的临界冷却速度，液相完全失去析晶能力，全部转变为低温下的玻璃体。

② 液相独立析晶。如果冷却速度不是快到使液相完全失去析晶能力，但也不是慢到足以使它能够和系统中其他晶相保持原有相平衡关系，此时液相犹如一个原始配料高温熔体那样独自析晶，重新建立一个新的平衡体系，不受系统中已存在的其他晶相的制约。这种现象特别容易发生在转熔点上的液相，譬如在$k$点，$L_k+C_3S \Leftrightarrow C_2S+C_3A$，生成的$C_2S$和$C_3A$往往包裹在$C_3S$表面，阻止了$L_k$与$C_3S$的进一步反应，此时液相将作为一个原始熔体开始独立析晶，沿$kF$界线析出$C_2S$和$C_3A$，到$F$点后又有$C_{12}A_7$析出。因为$k$点在三角形$C_2S-C_3A-C_{12}A_7$内，独立析晶的析晶终点必在与其相应的无变点$F$。因此，在发生液相独立析晶时，尽管原始配料点处在三角形$C_3S-C_3A-C_2S$内，其最终获得的产物中可能有四个晶相，除了$C_3S$、$C_2S$、$C_3A$外，还可能有$C_{12}A_7$，这是由过程的非平衡性质造成的。由于冷却时在$k$点发生$L_k+C_3S \Leftrightarrow C_2S+C_3A$的转熔过程，$C_3S$要消耗，如在$k$点发生液相独立析晶或急冷成玻璃体，可以阻止这一转熔过程。因此，对某些硅酸盐水泥配料，快速冷却反而可以增加熟料中$C_3S$含量。

必须指出，所谓急冷成玻璃体或发生液相独立析晶，这不过是非平衡冷却过程的两种理

想化了的模式，实际过程很可能比这两种理想模式更复杂，或者二者兼而有之。

在 $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ 系统中，各种重要的硅酸盐制品的组成区如图 8.37 所示。

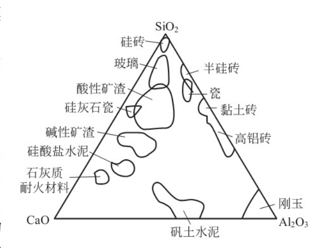



**图 8.37　$CaO-Al_2O_3-SiO_2$ 系统中工艺组成范围**

2. $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ 系统

本系统有五个二元化合物及四个三元化合物。在这四个三元化合物的组成中，$K_2O$ 含量与 $Al_2O_3$ 含量的比值是相等的，因而它们排列在一条 $SiO_2$ 与二元化合物 $K_2O \cdot Al_2O_3$ 的连线上。三元化合物钾长石 $KAS_6$（图 8.38 中的 *W* 点）是一个不一致熔融化合物，其分解温度较低，在 1150℃即分解为 $KAS_4$ 和富硅液相（液相量约 50%），因而是一种熔剂性矿物。白榴石 $KAS_4$（图 8.38 中的 *X* 点）是一致熔融化合物，熔点 1686℃。钾霞石 $KAS_2$（图 8.38中的 *Y* 点）也是一个一致熔融化合物，熔点 1800℃。化合物 KAS（图中的 *Z* 点）的性质迄今未明，其初晶区范围尚未能予以确定。$K_2O$ 高温下易于挥发引起实验上的困难，本系统的相图不是完整的，仅给出了 $K_2O$ 含量在 50%以下部分的相图。



**图 8.38　$K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ 系统相图**

图中的 $M$ 点和 $E$ 点是两个不同的无变点。$M$ 点处于莫来石、鳞石英和钾长石三个初晶区的交点，是一个三元无变量点，按照重心规则，它是一个低共熔点(985℃)。$M$ 点左侧的 $E$ 点是鳞石英和钾长石初晶区界线与相应连线 $SiO_2-W$ 的交点，是该界线上的温度最高点，也是鳞石英与钾长石的低共熔点(990℃)。

本系统与日用陶瓷及普通电瓷生产密切相关。日用陶瓷及普通电瓷一般用新土(高龄土)、长石和石英配料。高岭土的主要矿物组成是高岭石 $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$，煅烧脱水后的化学组成为 $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$，称为烧高岭。图 8.39 上的 $D$ 点即为烧高岭的组成点，$D$ 点不是相图上固有的一个二元化合物组成点，而是一个附加的辅助点，用以表示配料中的一种原料的组成。根据重心原理，用高岭土、长石、石英三种原料配制的陶瓷坯料组成点必处于辅助△$QWD$(常被称为配料三角形)内，而在相图上则是处于副△$QW_m$(常被称为产物三角形)内。这就是说，配料经过平衡析晶(或平衡加热)后在制品中获得的晶相应为莫来石、石英和长石。在配料三角形 $QWD$ 中，1－8 连线平行于 $QW$ 边，根据等含量规则，所有处于该线上的配料中烧高岭的含量是相等的。而在产物三角形 $QW_m$ 中，1－8 连线平行于 $QW$ 边，意味着在平衡析晶(或平衡加热)时从 1－8 连线上各配料所获得的产品中莫来石量是相等的。这就是说，产品中莫来石的量取决于配料中的黏土量。莫来石是日用陶瓷中的重要晶相。

如将配料 3 加热到高温完全熔融，平衡析晶时首先析出莫来石，液相点沿 $A_3S_2-3$ 连线延长线方向变化到石英与莫来石初晶区的界线后(图 8.39)，从液相中同时析出莫来石与石英，液相沿此界线到达 985℃的低共熔点 $M$ 后，同时析出莫来石、石英与长石，析晶过程在 $M$ 点结束。当将配料 3 平衡加热，长石、石英及通过固相反应生成的莫来石将在 985℃下低共熔生成 $M$ 组成的液相，即 $A_3S_2+KAS_6+S \rightarrow L_M$。此时系统处于四相平衡，$F=0$，液相点保持在 $M$ 点不变，固相点则从 $M$ 点沿 $M-3$ 连线延长线方向变化，当固相点到达 $Qm$ 边上的点 10，意味着固相中的 $KAS_6$ 已首先熔完，固相中保留下来的晶相是莫来石和石英。因消失了一个晶相，系统可继续升温，液相将沿与莫来石和石英平衡的界线向温度升高方向移动，莫来石与石英继续熔入液相，固相点则相应从点 10 沿 $Qm$ 边向 $A_3S_2$ 移动。由于 $M$ 点附近界线上的等温线很紧密，说明此阶段液相组成及液相量随温度升高变化并不急剧，日用瓷的烧成温度大致处于这一区间。当固相点到达 $A_3S_2$，意味着固相中的石英已完全熔入液相。此后液相组成将离开莫来石与石英平衡的界线，沿 $A_3S_2-3$连线的延长线进入莫来石初晶区，当液相点回到配料点 3，最后一粒莫来石晶体熔完。可以看出，上述平衡加热熔融过程是平衡冷却析晶过程的逆过程。

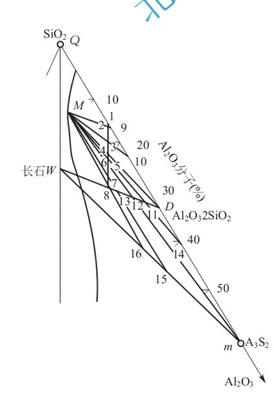



**图 8.39　配科三角形与产物三角形**

料在 985℃下低共熔过程结束时首先消失的晶相取决于配料点的位置。如配料 7，因 $M-7$ 连线的延长线交于 $Wm$ 边的点 15，表明首先熔完的晶相是石英，固相中保留的是莫来石和长石。而在低共熔温度下所获得的最大液相量，根据杠杆规则，应为线段 7－15 与线段 $M-15$ 之比。

日用瓷的实际烧成温度在1250℃、1450℃，系统中要求形成适宜数量的液相，以保证坯体的良好烧结，液相量不能过少，也不能太多。由于 $M$ 点附近等温线密集，液相量随温度变化不很敏感，使这类瓷的烧成温度范围较宽，工艺上较易掌握。此外，因 $M$ 点及邻近界线均接近 $SiO_2$ 角顶，熔体中的 $SiO_2$ 含量很高，液相黏度大，结晶困难，在冷却时系统中的液相往往形成玻璃相，从而使瓷质呈半透明状。

实际工艺配料中不可避免地会含有其他杂质组分，实际生产中的加热和冷却过程不可能是平衡过程，也会出现种种不平衡现象，因此，开始出现液相的温度，液相量以及固液相组成的变化事实上都不会与相图指示的热力学平衡态完全相同。但相图指出了过程变化的方向及限度，对我们分析问题仍然是很有帮助的。譬如，根据配料点的位置，我们有可能大体估计烧成时液相量的多少以及烧成后所获得的制品中的相组成。在图8.39上列出的从点1到点8的八个配料中，只要工艺过程离平衡过程不是太远，则可以预测，配料1～5的制品中可能以莫来石、石英和玻璃相为主，配料6则以莫来石和玻璃相为主，而配料7～8则很可能以莫来石、长石及玻璃相为主。

3．$MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 系统

图8.40是 $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 系统相图。本系统共有四个二元化合物MS、$M_2S$、MA、$A_3S_2$ 和两个三元化合物 $M_2A_2S_5$（堇青石）、$M_4A_5S_2$（假蓝宝石）。堇青石和假蓝宝石都是不一致熔融化合物。堇青石在1465℃分解为莫来石和液相，假蓝宝石则在1482℃分解为尖晶石、莫来石和液相（液相组成即无变点8的组成）。



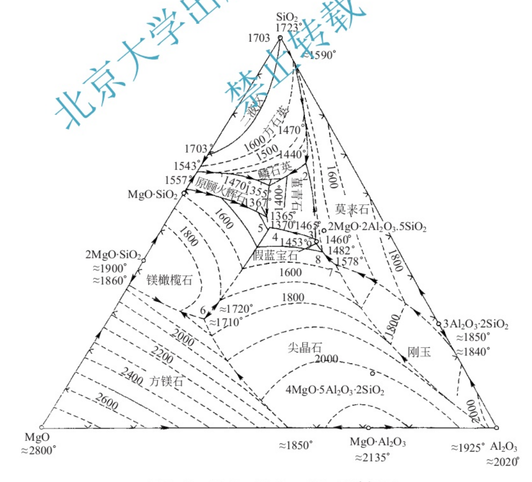



**图8.40 $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 系统相图**

相图上共有九个无变点（表8-15）。相应地，可将相图划分成九个副三角形。

表 8-15　$MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 系统的三元无变量点的性质

| 图中点号 | 相平衡 | 平衡性质 | 平衡温度/℃ | 组成(%) | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | MgO | $Al_2O_3$ | $SiO_2$ |
| 1 | $L \Leftrightarrow S+MS+M_2A_2S_5$ | 低共熔点 | 1355 | 20.5 | 17.5 | 62 |
| 2 | $A_3S_2+L \Leftrightarrow M_2A_2S+S$ | 双升点 | 1440 | 9.5 | 22.5 | 68 |
| 3 | $A_3S_2+L \Leftrightarrow M_2A_2S+M_4A_5S_2$ | 双升点 | 1460 | 16.5 | 34.5 | 49 |
| 4 | $MA+L \Leftrightarrow M_2A_2S+M_2S$ | 双升点 | 1370 | 26 | 23 | 51 |
| 5 | $L \Leftrightarrow M_2S+MS+M_2A_2S_5$ | 低共熔点 | 1365 | 25 | 21 | 54 |
| 6 | $L \Leftrightarrow M_2S+MA+M$ | 低共熔点 | 1710 | 51.5 | 20 | 28.5 |
| 7 | $A+L \Leftrightarrow MA+A_3S_2$ | 双升点 | 1578 | 15 | 42 | 43 |
| 8 | $MA+A_3S_2+L \Leftrightarrow M_4A_5S_2$ | 双降点 | 1482 | 17 | 37 | 46 |
| 9 | $M_4A_5S_2+L \Leftrightarrow M_2A_2S+MA$ | 双升点 | 1453 | 17.5 | 33.5 | 49 |

本系统内各组分氧化物及多数二元化合物熔点都很高，可制成优质耐火材料。但是三元无变点的温度大大下降。因此，不同二元系列的耐火材料不应混合使用，否则会降低液相出现温度和材料耐火度。

副三角形 $SiO_2-MS-M_2A_2S_5$ 与镁质陶瓷生产密切相关。镁质陶瓷是一种用于无线电工业的高频瓷料，其介电损耗低。镁质陶瓷以滑石和黏土配料。图 8.41 上画出了经煅烧脱水后的偏高岭土(烧高岭)及偏滑石(烧滑石)的组成点的位置，镁质瓷配料点大致在这两点连线上或其附近区域。*L*、*M*、*N* 各配料以滑石为主，仅加入少量黏土故称为滑石瓷。其配料点接近 MS 角顶，因而制品中的主要晶相是顽火辉石。如果在配料中增加黏土含量，即把配料点拉向靠近 $M_2A_2S_5$ 一侧(有时在配料中还另加 $Al_2O_3$ 粉)，则瓷坯中将以堇青石为主晶相，这种瓷叫堇青石瓷。在滑石瓷配料中加入 MgO，把配料点移向接近顽火辉石和镁橄榄石初晶



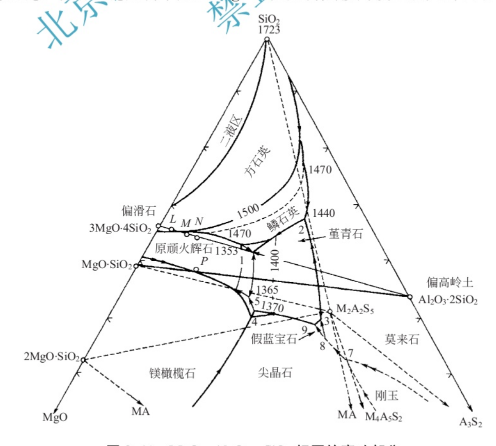



图 8.41　$MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 相图的富硅部分

区的界线(图中的 $P$ 点)，可以改善瓷料电学性能，制成低损耗滑石瓷。如果加入的 MgO 量足够使坯料组成点到达 $M_2S$ 组成点附近，则将制得以镁橄榄石为主晶相的镁橄榄石瓷。

滑石瓷的烧成温度范围狭窄，这可从相图上得到解释。滑石瓷配料点处于三角形 $SiO_2$ - MS - $M_2A_2S_5$ 内，与此副三角形相应的无变点是点 1，点 1 是一个低共熔点，因此，在平衡加热时，滑石瓷坯料将在点 1 的 1355℃出现液相。根据配料点位置($L$、$M$ 等)可以判断，低共熔过程结束时消失的晶相是 $M_2A_2S_5$，其后液相组成将离开点 1 沿与石英和顽火辉石平衡的界线向温度升高的方向变化，相应的固相组成点则可在 $SiO_2$ - MS 边上找到。运用杠杆规则，可以计算出任一温度下系统中出现的液相量。在石英与顽火辉石初晶区的界线上画出了 1400℃、1470℃、1500℃三条等温线，这些等温线分布宽疏，意味着温度升高时，液相点位置变化迅速，液相量将随温度升高迅速增加。滑石瓷瓷坯在液相量 35%时可以充分烧结，但液相量 45%时则已过烧变形。根据相图进行的计算表明，$L$、$M$ 配料(分别含烧高岭 5%、10%)的烧成温度范围仅 30～40℃，而 $N$ 配料(含烧高岭 15%)则在低共熔点 1355℃已出现 45%的液相。因此，在滑石瓷中一般限制黏土用量在 10%以下。在低损耗滑石瓷及堇青石瓷配料中用类似方法计算其液相量随温度的变化，发现它们的烧成温度范围都很窄，工艺上常需加入助烧结剂以改善其烧结性能。

在本系统中熔制的玻璃，配料组成位于接近低共熔点 1 及邻近界线区域，因而熔制温度约在 1355℃。由于这种玻璃的析晶倾向大，加入适当促进熔体结晶的成核剂可以制得以堇青石为主要晶相的低热膨胀系数的微晶玻璃材料。

4. $Na_2O$ - CaO - $SiO_2$ 系统

本系统的富硅部分与 $Na_2O$ - CaO - $SiO_2$ 硅酸盐玻璃的生产密切相关。图 8.42 是 $Na_2O$ - CaO - $SiO_2$ 系统富硅部分相图。



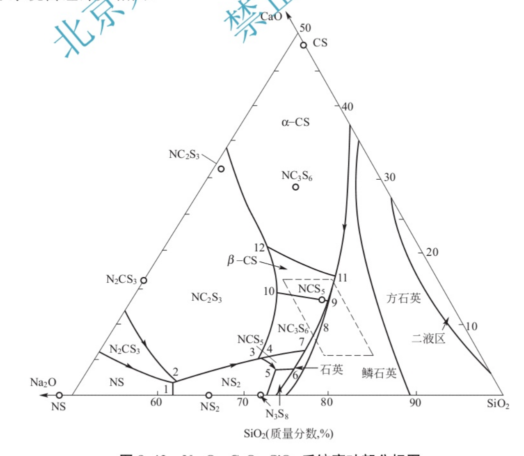



**图 8.42 $Na_2O$ - CaO - $SiO_2$ 系统富硅部分相图**

$Na_2O-CaO-SiO_2$ 系统富硅部分共有四个二元化合物 NS、$NS_2$、$N_3S_8$、CS 及四个三元化合物 $N_2CS_3$、$NC_2S_3$、$NC_3S_6$、$NCS_5$。这些化合物的性质和熔点（或分解温度）见表 8-16。

**表 8-16　$Na_2O-CaO-SiO_2$ 系统富硅部分化合物**

| 化合物 | 性质 | 熔点/℃ | 化合物 | 性质 | 熔点/℃ |
|---|---|---|---|---|---|
| $Na_2O\cdot SiO_2$(NS) | 一致熔融 | 1088 | $2Na_2O\cdot CaO\cdot 3SiO_2$($N_2CS_3$) | 不一致熔融 | 1140 |
| $Na_2O\cdot 2SiO_2$($NS_2$) | 一致熔融 | 874 | $Na_2O\cdot 3CaO\cdot 6SiO_2$($NC_3S_6$) | 不一致熔融 | 1047 |
| $CaO\cdot SiO_2$(CS) | 一致熔融 | 1540 | $3Na_2O\cdot 8SiO_2$($N_3S_8$) | 不一致熔融 | 793 |
| $Na_2O\cdot 2CaO\cdot 3SiO_2$($NC_2S_3$) | 一致熔融 | 1284 | $Na_2O\cdot CaO\cdot 5SiO_2$($NCS_5$) | 不一致熔融 | 827 |

每个化合物都有其初晶区，加上组分 $SiO_2$ 的初晶区，相图上共有九个初晶区。在 $SiO_2$ 初晶区内有两条表示方石英、鳞石英和石英间多晶转变的晶型转变线和一个分液区。在 CS 初晶区内有一条表示 α-CS 与 β-CS 晶型转化的晶型转变线。相图上共有 12 个无变点，这些无变量点的性质见表 8-17。

**表 8-17　$Na_2O-CaO-SiO_2$ 系统富硅部分的无变量点的性质**

| 图中点号 | 相平衡 | 平衡性质 | 平衡温度/℃ | 组成(%) | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | $Na_2O$ | CaO | $SiO_2$ |
| 1 | L⇔NS+$NS_2$+$N_2CS_3$ | 低共熔点 | 821 | 37.5 | 1.8 | 60.7 |
| 2 | $NC_2S_3$+L⇔$NS_2$+$N_2CS_3$ | 双升点 | 827 | 36.6 | 2.0 | 61.4 |
| 3 | $NC_2S_3$+L⇔$NS_2$+$NC_3S_6$ | 双升点 | 785 | 25.4 | 5.4 | 69.2 |
| 4 | $NC_3S_6$+L⇔$NS_2$+$NCS_5$ | 双升点 | 785 | 25.0 | 5.4 | 69.6 |
| 5 | L⇔$NS_2$+$N_3S_8$+$NCS_5$ | 低共熔点 | 755 | 24.4 | 3.6 | 72.0 |
| 6 | L⇔$N_3S_8$+$NCS_5$+S(石英) | 低共熔点 | 755 | 22.0 | 3.8 | 74.2 |
| 7 | L+S(石英)+$NC_3S_6$⇔$NCS_5$ | 双降点 | 827 | 19.0 | 6.8 | 74.2 |
| 8 | α-石英⇔α-鳞石英(存在 L 及 $NC_3S_6$) | 晶型转变 | 870 | 18.7 | 7.0 | 74.3 |
| 9 | L+β-CS⇔$NC_3S_6$+S(石英) | 双升点 | 1035 | 13.7 | 12.9 | 73.4 |
| 10 | L+β-CS⇔$NC_3S_6$+$NC_2S_3$ | 双升点 | 1035 | 19.0 | 14.5 | 66.5 |
| 11 | α-CS⇔β-CS(存在 L 及 α-鳞石英) | 晶型转变 | 1110 | 14.4 | 15.6 | 73.0 |
| 12 | α-CS⇔β-CS(存在 L 及 $NC_2S_3$) | 晶型转变 | 1110 | 17.7 | 16.5 | 62.8 |



玻璃是一种非晶态的均质体。玻璃中如出现析晶，将会破坏玻璃的均一性，造成玻璃的一种严重缺陷，称为失透。玻璃中的析晶不仅会影响玻璃的透光性，还会影响其机械强度和热稳定性。因此，在选择玻璃的配料方案时，析晶性能是必须加以考虑的一个重要因素，而相图可以帮助我们选择不易析晶的玻璃组成。大量试验结果表明，组成位于低共熔点的熔体比组成位于界线上的熔体析晶能力小，而组成位于界线上的熔体又比组成位于初晶区内的熔体析晶能力小。这是由于组成位于低共熔点或界线上的熔体有几种晶体同时析出的趋势，而不同晶体结构之间的相互干扰，降低了每种晶体的析晶能力。除了析晶能力较小，这些组成的配料熔化温度一般也比较低，这对玻璃的熔制也是有利的。

当然，在选择玻璃组成时，除了析晶性能外，还必须综合考虑到玻璃的其他工艺性能和

使用性能。各种实用的 $Na_2O-CaO-SiO_2$ 硅酸盐玻璃的化学组成一般波动于下列范围内：12%～18%$Na_2O$，6%～16%CaO，68%～82%$SiO_2$，即其组成点位于图 8.42 上用虚线画出的平行四边形区域内，而并不在低共熔点 6。这是由于尽管点 6 组成的玻璃析晶能力最小，但其中的氧化钠含量太高(22%)，其化学稳定性和强度不能满足使用要求。

相图还可以帮助我们分析玻璃生产中产生失透现象的原因。对上述成分的玻璃的析晶能力进行的研究表明，析晶能力最小的玻璃是 $Na_2O$ 与 CaO 含量之和等于 26%，$SiO_2$ 含量 74%的那些玻璃，即配料组成位于 8-9 界线附近的玻璃。这与我们在上面所讨论的玻璃析晶能力的一般规律是一致的。配料中 $SiO_2$ 含量增加，组成点离开界线进入 $SiO_2$ 初晶区，则从熔体中析出鳞石英或方石英的可能性增加；配料中 CaO 含量增加，容易出现硅灰石(CS)析晶；$Na_2O$ 含量增加时，则容易析出失透石($NC_3S_6$)晶体。因此，根据对玻璃中失透结石的鉴定，结合相图可以为分析其产生原因及提出改进措施提供一定的理论依据。

熔制玻璃时，除了参照相图选择不易析晶而又符合性能要求的配料组成，严格控制工艺条件也是十分重要的。高温熔体在析晶温度范围停留时间过长，或混料不匀而使局部熔体组成偏离配料组成，都容易造成玻璃的析晶。



拓展阅读

**金刚石相图**

实验测得的金刚石的相图如图 8.43 所示。图中横坐标为绝对温度，纵坐标为压强，其单位为 kbar(1kbar＝987atm)。图中实线为相平衡曲线，曲线上的点代表两相共存状态。例如，曲线 *BC* 代表固相金刚石与液相共存。相平衡曲线将坐标平面划分成四个区域，每一区域为单相区。例如在 *ABF* 区域内，系统呈石墨相。石墨为层状结构，每层的碳原子按六方网格排列，其间的键合是共价键，并迭加了金属键，故导电性良好；层间的键合为分子键，层间距离较大，故层间易于滑移。在 *ABCD* 区域内，为金刚石相。金刚石与石墨虽同为碳原子构成，但其结构和性能与石墨完全不同。金刚石为立方晶系(面心立方点阵金刚石结构)，原子间为共价键，一般为绝缘体，具有很高的硬度。在 *DCE* 区内为固相Ⅲ，它比金刚石更致密(密度大 15%～20%)，并具有金属性。在 *ECBF* 之右为液相区。相图中 *B* 和 *C* 为两个三相点，它们的坐标给出了三相共存的平衡条件。

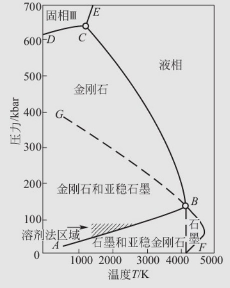



**图 8.43 金刚石相图**

从图 8.43 可以看出，在常压下，对任何温度，石墨是稳定相，金刚石是不稳定的。然而，处于常压常温下地球表面的天然金刚石，经历了漫长的地质年代，并没有转变为石墨。故相图(平衡图)只表明在一定的条件下稳定相是什么，而不给出关于不稳定相转化为稳定相的任何信息。

金刚石转化为石墨的过程称为金刚石的石墨化。由于金刚石的密度比石墨大约 50%，故石墨化过程受到表面的约束，在完整的金刚石内部会产生很大的压力以阻止金刚石的石墨化，这就构成了石墨化过程中所必须克服的位垒。如果金刚石内部有微裂缝或某些其他缺陷，只要这些缺陷能容纳石墨化过程中的体积

膨胀，则内部石墨化也是可能的。提高温度给予足够的能量使之能克服石墨化过程中的位垒，这能加速石墨化的进程。例如，可以估计出，在常温常压下须经 $10^{100}$ 年，金刚石中的石墨化才能被检测出来(地球年龄近于 $4.6\times10^{9}$ 年)；在1000℃要7500年，在1200℃只要1年就能观测到石墨化。因而温度愈高，金刚石愈不稳定。于是，可用实验方法测定出不稳定相(金刚石)不能存在的临界温度和压力。这些数据将图8.43中的 *ABF* 区划分成两部分，在图中以虚线表示出来。在虚线以左，稳定相为石墨，金刚石虽不稳定但仍能存在，我们称为亚稳相。在虚线以右，只有稳定相石墨才能存在。同样，在图8.43的 *ABCD* 区内也引入了虚线，虚线左下方稳定相(金刚石)和亚稳相(石墨)都能存在；虚线右上方只有稳定相(金刚石)可以存在。

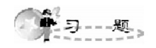
由此可以推知，在 *GBC* 区域内，有可能使石墨直接转变为金刚石。这个设想已于1961年为实验所证实，高温和高压是由爆炸的冲击波提供的，估计温度为1500K，压强约为300kbar，得到的金刚石尺寸为10nm。1963年首次完成了在静压下直接将石墨转变为金刚石，温度高于3300K，压强达130kbar，历时数毫秒，得到的金刚石的尺寸为20～50nm。但是，通常制备金刚石时，往往加入Fe、Co、Ni等Ⅷ族元素，这已不是单元系统的问题，故在这里不进行讨论。



## 本章小结

相图是处于平衡状态下系统的组分、物相和外界条件相互关系的几何描述。通过相图可以了解某一组成的系统，在指定条件下达到平衡时，系统中存在的相的数目、各相的形态、组成及其相对含量。

分析单元系统相图时，搞清楚不同晶型之间的平衡关系及转变规律，并会运用相图分析、指导实际生产过程出现的各种问题。二元以上的相图为多元相图，多元系统相图之间的几何要素有着必然的内在联系。例如，由二元相图过渡到三元相图时，二元系统的液相线变成三元系统的液相面，二元系统的固相线变成三元系统的故固相面，相应的，二元系统的液相区、液—固相平衡共存区、固相区等变成三元系统的液相空间、液—固相平衡共存空间及固相空间。三元系统相图知识是多元系统相图理论基础，因为三元以上的多元相图有许多可以等价为三元系统相图来分析。分析实际三元系统相图时涉及以下重要问题：判断化合物的性质、划分副三角形、判断界线温度变化方向及界线性质、确定三元无变量点的性质、分析冷却析晶过程或加热熔融过程以及冷却加热过程相组成的计算。




8.1　从 $SiO_2$ 的多晶转变现象说明硅酸盐制品中为什么经常出现介稳态晶相。

8.2　$SiO_2$ 具有很高的熔点，硅酸盐玻璃的熔制温度也很高。现要选择一种氧化物与 $SiO_2$ 在800℃的低温下形成均一的二元氧化物玻璃。请问，选何种氧化物？加入量是多少？

8.3　具有不一致熔融二元化合物的二元相图(图8.13(c))在低共熔点量发生如下析晶过程：L⇔ A+C，已知E点的B含量为20%，化合物C的B含量为64%。今有$C_1$，$C_2$两种配料，已知$C_1$中B含量是$C_2$中B含量的1.5倍，且在高温熔融冷却析晶时，从该两配料中析出的初相(即达到低共熔温度前析出的第一种晶体)含量相等。请计算$C_1$，$C_2$的组成。

8.4　已知A、B两组分构成具有低共熔点的有限固溶体二元相图(图8.13(i))。试根据下列实验数据绘制相图的大致形状。A的熔点为1000℃，B的熔点为700℃。含B为0.25moL的试样在500℃完全凝固，其中含0.733moL初相和0.267moL(α+β)共生体。含B为0.5moL的试样在同一温度下完全凝固，其中含0.4moL初相α和0.6moL (α+β)共生体，而α相总量占晶相总量的50%。实验数据均在达到平衡状态时测定。

8.5　在三元系统的浓度三角形上画出下列配料的组成点，并注意其变化规律。

① C(A)=10%，C(B)=70%，C(C)=20%；(质量分数，下同)

② C(A)=10%，C(B)=20%，C(C)=70%；

③ C(A)=70%，C(B)=20%，C(C)=10%。

今有配料①3kg，配料②2kg，配料③5kg，若将此三配料混合加热至完全熔融，试根据杠杆规则用作图法求熔体的组成。

8.6　图8.29(e)是具有双降升点的生成一个不一致熔融三元化合物的三元相图。请分析1、2、3点的析晶路程的各自特点，并在图中用阴影标出析晶时可能发生穿相区的组成范围。组成点$n$在SC连线上，请分析它的析晶路程。

8.7　在图8.44中，划分副三角形；用箭头标出界线上温度下降的方向及界线的性质；判断化合物S的性质；写出各无变量点的性质及反应式；分析$M$点的析晶路程，写出刚到达析晶终点时各晶相的含量。

8.8　分析相图(图8.45)中点1、2熔体的析晶路程(注：$S$、1、$E_1$在一条直线上)。



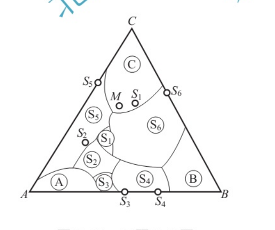


**图8.44　习题8.7图**

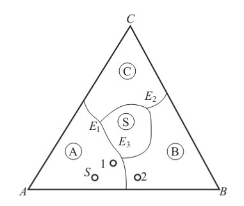


**图8.45　习题8.8图**

8.9　在$Na_2O-CaO-SiO_2$相图中，划分出全部的副三角形；判断界线的温度变化方向及界线的性质；写出无变量点的平衡关系式；分析并写出$M$点的析晶路程($M$点在CS与$NC_3S_6$连线的延长线上，注意穿相区的情况)。

8.10　一个陶瓷配方，含长石($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6\ SiO_2$)39%，脱水高岭土($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)61%，在1200℃烧成。问：①瓷体中存在哪几相？②所含各相的质量分数是多少？

8.11　图8.46是一个三元相图，根据此图：

(1) 判断三元化合物N的性质。

(2) 标出界线的温度方向及性质。

(3) 指出无变量点 $K$、$I$、$M$ 的性质，并写出平衡关系式。

(4) 分析熔体 1、2 的冷却析晶过程。

8.12 根据 $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ 系统相图。如果要使瓷器中仅含有 40%莫来石晶相及 60%的玻璃相，原料中应加 $K_2O$ 为多少？若仅从长石中获得，$K_2O$ 原料中长石的配比应是多少？

8.13 分析 A-B-C 三元相图(图 8.47)：

(1) 划分分三角形；

(2) 指出界线的性质(共熔界线用单箭头，转熔界线用双箭头)；

(3) 指出化合物 $S_1$ 和 $S_2$ 的性质；

(4) 说明 $E$、$F$、$H$ 点的性质，并列出相变式；

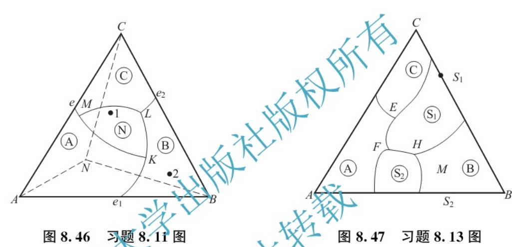



图 8.46 习题 8.11 图　　图 8.47 习题 8.13 图



(5) 分析 $M$ 点的析晶路程(表明液、固相组成点的变化，并在液相变化的路径中注明各阶段的相变化和自由度数)。

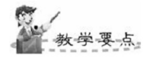
8.14 根据 $Na_2O-CaO-SiO_2$ 系统相图回答：

(1) 组成为 13%$Na_2O$、13%CaO、74%$SiO_2$ 玻璃配合料将于什么温度熔化？在什么温度完全熔融？

(2) 上述组成的玻璃，当加热到 1050℃，1000℃，900℃，800℃时，可能会析出什么晶体？

(3) $NC_2S_6$ 晶体加热时是否会不一致熔化？将分解出什么晶体？熔化温度如何？

# 第9章 相变过程




| 知识要点 | 掌握程度 | 相关知识 | 应用方向 |
| --- | --- | --- | --- |
| 相变分类 | 熟练 | 一级相变和二级相变；成核长大型相变和连续型相变；扩散型相变和无扩散型相变 | 材料性能研究与应用 |
| 液相—固相转变 | 重点掌握 | 亚稳区的特征；相变过程动力学；推动力的具体体现形式；临界晶核半径及其影响因素；均匀成核与非均匀成核；结晶速率；析晶过程及影响因素；玻璃分相；成核—生长分相及旋节分解分相机理 | 材料性能研究与应用 |
| 液相—液相转变 | 重点掌握 | 玻璃分相；成核-生长分相与旋节分解分相机理 | 材料性能研究与应用 |
| 固相—固相转变 | 理解 | 马氏体转变、有序-无序转变、同质异构转变、铁电转变、铁磁转变 | 材料性能研究与应用 |
| 气相—固相转变 | 理解 | 蒸发、凝聚、物理气相沉积与化学气相沉积技术 | 材料性能研究与应用 |

### 导入案例

铁红釉(Iron-Red Glaze)，是一种由朱红到深红色的铁结晶釉，也称铁红花釉或朱斑釉，俗称红橘釉，20世纪70年代初景德镇首次研制成功。



铁红釉是一种典型的分相花釉。釉面呈茶褐色或海参棕色的底色，其上分布有富铁的橘红色球状或荷叶状孤立的花朵结晶大红花图形，直径5～10mm，中心为黄芯，有的大如蚕豆，有的小似豌豆，还有的在红色花朵中穿插银灰色的条状丝纹，绚丽多彩，更使整个器皿具有珍奇、高贵和庄重的质感。铁红釉的分相往往是多层次的，即在第一次分相后形成的新相中，由于成分的不均匀分布，或某一成分过饱和，可能再次发生分相或析晶，这就使得铁红釉具有特殊的花釉艺术效果。

铁红釉的呈色是液相分离着色。在茶褐色或海参棕色上分布的大红花，肉眼可从其断面看出，表面有一层极薄的红色层，下层则呈黑色或黑带有褐色，然后是无色底釉层，这就是通常的所谓铁红釉分层说法。然而，若用超薄光薄片，并且利用光学显微镜的最高分辨率，则在黑色层中可以发现铁红釉的稳定液相分离现象。在富硅、铝、钾、镁的连续液相(冷却后为玻璃)基质中，分离出大多数为孤立球形的液相小滴，其平均直径为3μm，却仍然呈现出棕黄色的透光性。说明液相分离的结果，$Fe_2O_3$ 含量绝大部分富集于二次分离微相之中。



前一章讨论了材料的相图，它表示平衡状态时系统内存在的各种相、相的组成及含量。当改变温度、压力或组成时，系统中的相平衡状态就要发生变化，这就是本章所要讨论的相变。相变在无机非金属材料中十分重要，如陶瓷、耐火材料的烧成和重结晶，或引入矿化剂控制其晶型转化；玻璃中防止失透或控制结晶来制造各种微晶玻璃；单晶、多晶和晶须中采用的液相或气相外延生长；瓷釉和搪瓷的熔融和析晶以及新型铁电材料中由自发极化产生的压电、热释电、电光效应等都归之为相变过程。相变过程中涉及的基本理论对控制材料结构与性能和制定合理工艺过程是极为重要的。本章将详细讨论各种相变发生的热力学条件、动力学过程、相变与材料性能的关系以及相变研究中采用的某些技术。

## 9.1 相变的分类

物质的相变种类和方式很多，特征各异，很难将其归类，常见的分类方法有按热力学分类、按相变方式分类、按相变时质点迁移情况分类以及按动力学分类等。

1. 按热力学分类

热力学处理相变问题是讨论各个相的能量状态在不同的外界条件下所发生的变化。它不涉及具体的原子间结合力或相对位置的改变，因而无法解释相变机理，然而热力学的结论却是普遍适用的。

从热力学观点看，两相能够共存的条件是化学势相等。此时的温度和压力分别称为临界温度和临界压力。根据临界温度、临界压力时化学势各阶导数的连续性，相变分为一级相变

与二级相变等。

(1) 一级相变。在临界温度、临界压力时，两相化学势相等，但化学势的一级偏导数不相等的相变。

$$\mu_1=\mu_2,\quad (\partial\mu_1/\partial T)_P\neq(\partial\mu_2/\partial T)_P,\quad (\partial\mu_1/\partial P)_T\neq(\partial\mu_2/\partial P)_T \tag{9-1}$$

由于$(\partial\mu/\partial T)_P=-S$；$(\partial\mu/\partial P)_T=V$，也即发生一级相变时$S_1\neq S_2$；$V_1\neq V_2$，因此在一级相变时熵(S)和体积(V)有不连续变化，如图9.1所示。即相变时有相变潜热，并伴随有体积改变。晶体的熔化、升华，液体的凝固、气化，气体的凝聚以及晶体中大多数晶型转变都属一级相变，这是最普遍的相变类型。

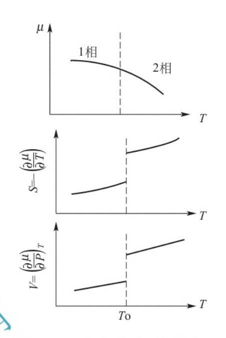



**图9.1 一级相变时两相的自由能、熵及体积的变化**

(2) 二级相变。相变时两相化学势及其一级偏导数相等，而二级偏导数不相等的相变。

$$\mu_1=\mu_2$$

$$(\partial\mu_1/\partial T)_P=(\partial\mu_2/\partial T)_P;\quad (\partial\mu_1/\partial P)_T=(\partial\mu_2/\partial P)_T \tag{9-2}$$

$$(\partial^2\mu_1/\partial T^2)_P\neq(\partial^2\mu_2/\partial T^2)_P;\quad (\partial^2\mu_1/\partial P^2)_T\neq(\partial^2\mu_2/\partial P^2)_T,\quad (\partial^2\mu_1/\partial T\partial P)\neq(\partial^2\mu_2/\partial T\partial P)$$

由于
$$\left(\frac{\partial^2\mu}{\partial T^2}\right)_P=-\frac{C_P}{T},\qquad \left(\frac{\partial^2\mu}{\partial P^2}\right)_T=-V\beta,\qquad \frac{\partial^2\mu}{\partial T\partial P}=V\alpha$$

式中，$\beta=-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_T$，为材料等温压缩系数；$\alpha=-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$，为材料等压体膨胀系数。

式(9-2)一组数学式也可写成：

$$\mu_1=\mu_2;\quad S_1=S_2;\quad V_1=V_2;\quad C_{P1}\neq C_{P2};\quad \beta_1\neq\beta_2;\quad \alpha_1\neq\alpha_2 \tag{9-3}$$

式(9-3)表明：二级相变时两相化学势、熵和体积相等，但热容、热膨胀系数、压缩系数却不相等，即无相变潜热，没有体积的不连续变化(图9.2)，而只有热容量、热膨胀系数和压缩系数的不连续变化。由于这类相变中热容随温度的变化在相变温度$T_0$时趋于无穷大，因此可根据$C_P$-T曲线具有λ形状而称二级相变为λ相变，其相变点可称λ点或居里点。一般合金的有序-无序转变、铁磁性-顺磁性转变、超导态转变等均属于二级相变，液相-玻璃态转变近似为二级相变。

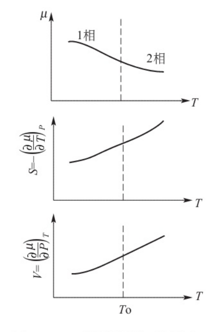



**图9.2 二级相变时两相的自由能、熵及体积的改变**

虽然热力学分类方法比较严格，但并非所有相变形式都能明确划分。例如$BaTiO_3$的相变具有二级相变特征，然而它又有不大的相变潜热。$KH_2PO_4$的铁电体相变在理论上是一级相变，但实际上它却符合二级相变的某些特征，在许多一级相变中都重叠有二级相变的特征，因此有些相变是混合型的。

2. 按相变方式分类

吉布斯(Gibbs)将相变过程分为两种不同方式：一种是由程度大、范围小的浓度起伏开始发生相变，并形成新相晶核，称为成核-长大型相变；另一种由程度小、范围广的浓度起伏连续地长大形成新相，称为连续型相变，也称为旋节

分解，如 Spinodal 分解。

3. 按质点迁移特征分类

根据相变过程中质点的迁移情况，相变可分为扩散型相变和无扩散型相变。

在相变时，依靠原子(离子)的扩散来进行的相变称为扩散型相变，如晶型转变、熔体析晶、有序-无序转变等。特别对于固态相变中的扩散型相变可分为五种。

① 脱溶转变：这是由亚稳的过饱和固溶体转变为一个稳定的或亚稳的脱溶物质和一个更稳定的固溶体，可以表示为：$\alpha' \rightarrow \alpha + \beta$。

② 共析转变：指一个亚稳相被其他两个更稳定相的混合物所代替，其反应可以表示为：$\gamma \rightarrow \alpha + \beta$。

③ 有序-无序转变：有序-无序转变可以表示为：$\alpha'_{(无序)} \rightarrow \alpha_{(有序)}$。

④ 块型转变：母相转变为一种或多种成分相同而晶体结构不同的新相。

⑤ 同素异构转变：又叫多形转变，属单元系统的相变，其原因在于不同的晶体结构在不同的温度范围内是稳定的。

无扩散型相变主要是在低温下进行的纯金属(如锆、钛、钴等)同素异构转变以及一些合金(Fe－C、Fe－Ni、Cu－Al 等)中的马氏体转变。

相变分类方法除以上几种外，还可按成核特点而分为均质转变和非均质转变；也可按成分、结构的变化情况而分为重建式转变和位移式转变。由于相变所涉及新旧相能量变化、原子迁移、成核方式、晶相结构等的复杂性，很难用一种分类法描述。陶瓷材料相变综合分类如图 9.3 所示。

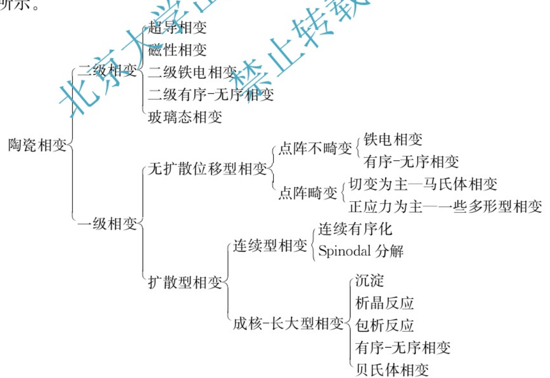



**图 9.3 陶瓷材料相变综合分类**

## 9.2 液 固 相 变

液相-固相转变的典型例子是熔体结晶。熔融体是物质在温度较高时能量较高的一种状

态。当温度降低，熔体就释放出能量发生结晶或转变成玻璃体。

熔体的结晶过程同溶液或蒸汽中晶体的生长过程相比，显得更为复杂。不过其基本规律是共同的。晶体的形成包括两个步骤：首先是产生晶核，即结晶时的生长中心，这一步骤称为核化或成核过程；然后是晶核的不断长大，这一步骤称为晶化或晶体成长过程。

### 9.2.1 液-固相变过程热力学

1. 相变过程的不平衡状态及亚稳区

从热力学平衡的观点看，若将物体冷却(或者加热)到相变温度，则会发生相变而形成新相。从图9.4的单元系统 $T-P$ 相图可以看到，$OX$ 线为气-液相平衡线(界线)；$OY$ 线为液-固相平衡线；$OZ$ 线为气-固相平衡线。当处于 $A$ 状态的气相在恒压 $P'$ 下冷却到 $B$ 点时，达到气-液相平衡温度，开始出现液相，直到全部气相转变为液相为止，然后离开 $B$ 点，进入 $BD$ 段液相区。继续冷却到 $D$ 点到达液-固相转变温度，开始出现固相。直至全部转变为固相，温度才能下降离开 $D$ 点进入 $DP'$ 段的固相区。但是实际上，当温度冷却到 $B$ 或 $D$ 的相变温度时，系统并不会自动发生相变，也不会有新相产生。而要冷却到比相变温度更低的某一温度例如 $C$(气-液)和 $E$(液-固)点时才能发生相变，即凝结出液相或析出固相，这种在理论上应发生相变而实际上不能发生相变的区域(图9.4所示的阴影区)称为亚稳区。在亚稳区内，旧相能以亚稳态存在，而新相还不能生成。这是由于当一个新相形成时，它是以一微小液滴或微小晶粒出现，由于颗粒很小，因此其饱和蒸气压和溶解度高于平面状态的蒸气压和溶解度，在相平衡温度下，这些微粒还未达到饱和而重新蒸发和溶解。

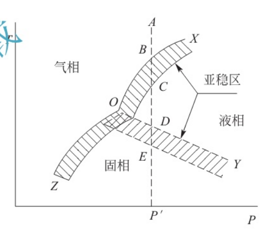



**图9.4 单元系统相变过程图**

由此得出：①亚稳区具有不平衡状态的特征，是物相在理论上不能稳定存在而实际上却能稳定存在的区域；②在亚稳区内，物系不能自发产生新相，要产生新相，必然要越过亚稳区，这就是过冷却的原因；③在亚稳区内虽然不能自发产生新相，但是当有外来杂质存在时，或在外界能量影响下，也有可能在亚稳区内形成新相，此时使亚稳区缩小。



2. 相变过程推动力

相变过程的推动力是相变过程前后自由能的差值：

$$\Delta G_{T\cdot P} \leqslant 0 \quad \begin{array}{l} \text{—过程自发进行} \\ \text{—过程达到平衡} \end{array}$$

1）相变过程的温度条件

由热力学可知，在等温等压下有：

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

在平衡条件下，$\Delta G=0$，则有 $\Delta H - T_0\Delta S=0$

$$\Delta S = \Delta H / T_0 \tag{9-4}$$

式中，$T_0$ 为相变的平衡温度；$\Delta H$ 为相变热。

若在任意一温度 $T$ 的不平衡条件下，则有：

$$\Delta G=\Delta H-T\Delta S\neq 0$$

若 $\Delta H$ 与 $\Delta S$ 不随温度而变化，将式(9－4)代入上式得：

$$\Delta G=\Delta H-T\frac{\Delta H}{T_0}=\Delta H\frac{T_0-T}{T_0}=\Delta H\frac{\Delta T}{T_0} \tag{9-5}$$

从式(9－5)可见，相变过程要自发进行，必须有 $\Delta G<0$，则 $\Delta H\Delta T/T_0<0$。若相变过程放热(如凝聚过程、结晶过程等)$\Delta H<0$，要使 $\Delta G<0$，必须有 $\Delta T>0$，$\Delta T=T_0-T>0$，即 $T_0>T$，这表明在该过程中系统必须过冷却，或者说系统实际温度比理论相变温度还要低，才能使相变过程自发进行。若相变过程吸热(如蒸发、熔融等)$\Delta H>0$，要满足 $\Delta G<0$ 这一条件则必须使 $\Delta T<0$，即 $T_0<T$，这表明系统要发生相变过程必须过热。由此得出结论：相变驱动力可以表示为过冷度(过热度)的函数，因此相平衡理论温度与系统实际温度之差即为该相变过程的推动力。

2) 相变过程的压力和浓度条件

从热力学知道，在恒温可逆不作有用功时：

$$\mathrm{d}G=V\mathrm{d}p$$

对理想气体而言

$$\Delta G=\int V\mathrm{d}P=\int\frac{RT}{p}\mathrm{d}p=RT\ln p_2/p_1$$

当过饱和蒸气压力为 $p$ 的气相凝聚成液相或固相(其平衡蒸气压力为 $p_0$)时，有

$$\Delta G=RT\ln p_0/p \tag{9-6}$$

要使相变能自发进行，必须 $\Delta G<0$，即 $p>p_0$，也即要使凝聚相变自发进行，系统的饱和蒸气压应大于平衡蒸气压 $p_0$。这种过饱和蒸气压差为凝聚相变过程的推动力。

对溶液而言，可以用浓度 $c$ 代替压力 $p$，式(9－6)写成：

$$\Delta G=RT\ln c_0/c \tag{9-7}$$

若是电解质溶液还要考虑电离度 $\alpha$，即一摩尔能离解出 $\alpha$ 个离子

$$\Delta G=\alpha RT\ln\frac{c_0}{c}=\alpha RT\ln\left(1+\frac{\Delta c}{c}\right)\approx\alpha RT\cdot\frac{\Delta c}{c} \tag{9-8}$$

式中，$c_0$ 为饱和溶液浓度；$c$ 为过饱和溶液浓度。

要使相变过程自发进行，应使 $\Delta G<0$，式(9－8)右边 $a$、$R$、$T$、$c$ 都为正值，要满足这一条件，必须 $\Delta c<0$，即 $c>c_0$，液相要有过饱和浓度，它们之间的差值($c-c_0$)即为这一相变过程的推动力。

综上所述，相变过程的推动力应为过冷度、过饱和浓度、过饱和蒸汽压，即相变时系统温度、浓度和压力与相平衡时温度、浓度和压力之差值。

3. 晶核形成条件

均匀单相并处于稳定条件下的熔体或溶液，一旦进入过冷却或过饱和状态，系统就具有结晶的倾向，但此时所形成的新相的晶胚十分微小，其溶解度很大，很容易再次溶入母相溶液(熔体)中。只有当新相的晶核尺寸足够大时，它才不会消失而继续长大形成稳定的新相。那么，至少要多大的晶核才不会消失而稳定存在呢?

当一个熔体(熔液)冷却发生相转变时，则系统由一相变成两相，这就使体系在能量上出现两个变化。一是系统中一部分原子(离子)从高自由能状态(无序的液态)转变为低自由能的另一状态(有序的晶态)，这就使系统的自由能减少($\Delta G_1$)；另一是由于产生新相，形成了新的界面(例如固-液界面)，这就需要做功，从而使系统的自由能增加($\Delta G_2$)。因此系统在整

个相变过程中自由能的变化($\Delta G$)应为此两项的代数和：

$$\Delta G=\Delta G_1+\Delta G_2=V\Delta G_V+A\gamma \qquad (9-9)$$

式中，$V$ 为新相的体积；$\Delta G_V$ 为单位体积中旧相和新相之间的自由能之差 $G_{液}-G_{固}$；$A$ 为新相总表面积；$\gamma$ 为新相界面能。

若假设生成的新相晶胚呈球形，则式(9－9)写作：

$$\Delta G=\frac{4}{3}\pi r^3\cdot n\cdot\Delta G_V+4\pi r^2\cdot n\gamma \qquad (9-10)$$

式中，$r$ 为球形晶胚半径；$n$ 为单位体积中半径 $r$ 的晶胚数。

将式(9－5)代入式(9－10)得；

$$\Delta G=\frac{4}{3}\pi r^3 n\Delta H\Delta T/T_0+4\pi r^2 n\gamma \qquad (9-11)$$

由式(9－11)可见，$\Delta G$ 是晶胚半径 $r$ 和过冷度 $\Delta T$ 的函数。图 9.5 表示 $\Delta G$ 与晶胚半径 $r$ 的关系，系统自由能 $\Delta G$ 由两项之和决定，图中曲线 $\Delta G_1$ 为负值，它表示由液态转变为晶态时，自由能是降低的。图中曲线 $\Delta G_2$ 表示新相形成的界面自由能，它为正值。当新相晶胚十分小($r$ 很小)和 $\Delta T$ 也很小时，也即系统温度接近 $T_0$(相变温度)时，$\Delta G_1<\Delta G_2$。如图中 $T_3$ 温度时，$\Delta G$ 随 $r$ 增加而增大并始终为正值。当温度远离 $T_0$，即温度下降并晶胚半径逐渐增大，$\Delta G$ 开始随 $r$ 增大而增加，然后则随 $r$ 增加而降低，此时 $\Delta G$—$r$ 曲线出现峰值如图中 $T_1$、$T_2$ 温度时。在这两条曲线峰值的左侧，$\Delta G$ 随 $r$ 增长而增加，即 $\Delta G>0$，此时系统内产生的新相是不稳定的。反之在曲线峰值的右侧，$\Delta G$ 随新相晶胚长大而减少，即 $\Delta G<0$，故此晶胚在母相中能稳定存在，并能继续长大。显然，相对于曲线峰值的晶胚半径 $r_k$ 是划分这两个不同过程的界限，$r_k$ 称为临界半径。从图 9.5 还可以看到，在低于熔点的温度下 $r_k$ 才能存在，而且温度越低，$r_k$ 值越小。图中 $T_3>T_2>T_1$，$r_{k2}>r_{k1}$。$r_k$ 值可以通过求曲线的极值来确定。

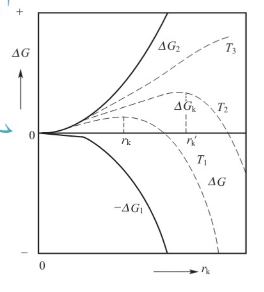



**图 9.5 晶核大小与体系自由能的关系**

$$\mathrm{d}(\Delta G)/\mathrm{d}r=4\pi n\frac{\Delta H\Delta T}{T_0}+8\pi\gamma nr=0$$

$$r_k=-\frac{2\gamma T_0}{\Delta H\Delta T}=-2\gamma/\Delta G_V \qquad (9-12)$$

从式(9－12)可以得出：

① $r_k$ 是新相可以长大而不消失的最小晶胚半径，$r_k$ 值越小，表示新相越易形成。$r_k$ 与温度的关系是系统温度接近相变温度时，$\Delta T\to 0$。则 $r_k\to\infty$，这表示析晶相变在熔融温度时，要求 $r_k$ 无限大，显然析晶是不可能发生的。$\Delta T$ 越大，则 $r_k$ 越小。相变越易进行。

② 在相变过程中，$\gamma$ 和 $T_0$ 均为正值，析晶相变系放热过程，则 $\Delta H<0$，若要式(9－12)成立($r_k$ 永远为正值)，则 $\Delta T>0$，也即 $T_0>T$，这表明系统要发生相变必须过冷，而且过冷度越大，则 $r_k$ 值就越小。例如铁，当 $\Delta T=10$℃时，$r_k=0.04\mu$m，临界核胚由 1700 万个晶胞所组成，而当 $\Delta T=100$℃时，$r_k=0.004\mu$m，即由 1.7 万个晶胞就可以构成一个临界核胚。从熔体中析晶，一般 $r_k$ 值在 10～100nm 的范围内。

③ 由式(9－12)指出，影响 $r_k$ 因素有物系本身的性质如 $\gamma$ 和 $\Delta H$ 以及外界条件如 $\Delta T$ 两

类。晶核的界面能($\gamma$)降低和相变热($\Delta H$)增加均可使 $r_k$ 变小，有利于新相形成。

④ 相应于临界半径 $r_k$ 时系统中单位体积的自由能变化可计算如下。将式(9-12)代入式(9-11)，得

$$\Delta G_k = -\frac{32}{3}\frac{\pi n\gamma^3}{\Delta G_V^2} + 16\frac{\pi n\gamma^3}{\Delta G_V^2} = \frac{16}{3}\frac{\pi n\gamma^3}{\Delta G_V^2} \tag{9-13}$$

式(9-13)中第二项为：

$$A_k = 4\pi r_k^2 \cdot n = 16\frac{\pi n\gamma^3}{\Delta G_V^2} \tag{9-14}$$

因此可得：

$$\Delta G_k = \frac{1}{3}A_k\gamma \tag{9-15}$$

由式(9-15)可见，要形成临界半径大小的新相，则需要对系统做功，其值等于新相界面能的1/3。这个能量($\Delta G_k$)称为成核位垒。它是描述相变发生时所必须克服的位垒。这一数值越低，相变过程越容易进行。式(9-15)还表明，液-固相之间的自由能差值只能供给形成临界晶核所需表面能的2/3。而另外的1/3($\Delta G_k$)，对于均匀成核而言，则需依靠系统内部存在的能量起伏来补足。通常我们描述系统的能量均为平均值，但从微观角度看，系统内不同部位由于质点运动的不均衡性而存在能量起伏，动能低的质点偶尔较为集中，即引起系统局部温度的降低，为临界晶核的产生创造了必要条件。

系统内能形成 $r_k$ 大小的粒子数 $n_k$ 可用下式描述。

$$\frac{n_k}{n} = \exp\left(-\frac{\Delta G_k}{RT}\right) \tag{9-16}$$

式中，$n_k/n$ 为半径大于和等于尺寸为 $r_k$ 粒子的分数。由此式可见，$\Delta G_k$ 愈小，具有临界半径 $r_k$ 的粒子数愈多。



### 9.2.2 液-固相变过程动力学

1. 晶核形成过程的动力学

晶核形成是析晶的第一步，它分为均匀成核和非均匀成核两类。所谓均匀成核指晶核从均匀的单相熔体中产生的概率处处是相同的。非均匀成核指借助于表面、界面、微粒裂纹、器壁以及各种催化位置等而形成晶核的过程。

1) 均匀成核

当母相中产生临界核胚以后，必须从母相中有原子或分子一个个逐步加到核胚上，使其生长成稳定的晶核。因此成核速率除了取决于单位体积母相中核胚的数目以外，还取决于母相中原子或分子加到核胚上的速率，可以表示为：

$$I_v = \nu\, n_i \cdot n_k \tag{9-17}$$

式中，$I_v$ 为成核速率，指单位时间、单位体积中所生成的晶核数目，其单位通常是晶核个数/(s·cm$^3$)；$\nu$ 为单个原子或分子同临界晶核碰撞的频率；$n_i$ 为临界晶核周界上的原子或分子数，$n_k$ 为单位体积母相中核胚的数目。

碰撞频率 $\nu$ 表示为：

$$\nu = \nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{RT}\right) \tag{9-18}$$

式中，$\nu_0$ 为原子或分子的跃迁频率；$\Delta G_m$ 为原子或分子跃迁新旧界面的迁移活化能。因此成核速率可以写成：

$$\begin{aligned} I_v &= \nu_0 n_i n \exp\left(-\frac{\Delta G_k}{RT}\right)\exp\left(-\frac{\Delta G_m}{RT}\right) \\ &= B\exp\left(-\frac{\Delta G_k}{RT}\right)\exp\left(-\frac{\Delta G_m}{RT}\right) \\ &= P \cdot D \end{aligned} \tag{9-19}$$

式中，$P$ 为受核化位垒影响的成核率因子；$D$ 为受原子扩散影响的成核率因子；$B$ 为常数。

式(9-19)表示成核速率随温度变化的关系。当温度降低，过冷度增大，由于 $\Delta G_k \propto \frac{1}{\Delta T^2}$，因而成核位垒下降，成核速率增大，直至达到最大值。

若温度继续下降，液相黏度增加，原子或分子扩散速率下降，$\Delta G_m$ 增大，使 $D$ 因子剧烈下降，致使 $I_v$ 降低，成核速率 $I_v$ 与温度的关系应是曲线 $P$ 和 $D$ 的综合结果，如图 9.6中 $I_v$ 曲线所示。在温度低时 $D$ 项因子抑制了 $I_v$ 的增长。温度高时，$P$ 项因子抑制了 $I_v$ 的增长，只有在合适的过冷度下，$P$ 与 $D$ 因子的综合结果使 $I_v$ 有最大值。

2）非均匀成核

熔体过冷或液体过饱和后不能立即成核的主要原因是产生晶核就必须要形成新的液-固相界面，而形成新的液-固界面则需要能量，从而导致体系能量的升高；如果晶核依附于已有的界面上(如容器壁、杂质粒子、结构缺陷、气泡等)形成，则高能量的晶核与液体的界面被低能量的晶核与成核基体之间的界面所取代。显然，这种界面的代换比界面的新生所需要的能量要少。因此，成核基体的存在可降低成核位垒，使非均匀成核能在较小的过冷度下进行。

非均匀成核的临界位垒 $\Delta G_k^*$ 在很大程度上取决于接触角 $\theta$ 的大小。当新相的晶核与平面成核基体接触时，形成接触角 $\theta$，如图 9.7 所示。晶核形成一个具有临界大小的球冠粒子，这时成核位垒为：



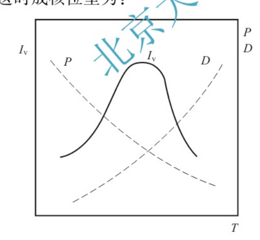



图 9.6 成核速率与温度的关系

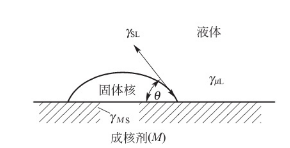



图 9.7 非均匀成核的球帽模型

$$\Delta G_k^* = \Delta G_k \cdot f(\theta) \tag{9-20}$$

式中，$\Delta G_k^*$ 为非均匀成核时自由能变化(临界成核位垒)；$\Delta G_k$ 为均匀成核时自由能变化。$f(\theta)$可由图 9.7 球冠模型的简单几何关系求得。

$$f(\theta) = \frac{(2+\cos\theta)(1-\cos\theta)^2}{4} \tag{9-21}$$

由式(9-21)可见，在成核基体上形成晶核时，成核位垒应随着接触角 $\theta$ 的减小而下降。若 $\theta=180°$，则 $\Delta G_k^* = \Delta G_k$；若 $\theta=0°$。则 $\Delta G_k^* = 0$。由于 $f(Q) \leqslant 1$，所以非均匀成核比均匀成核的位垒低，析晶过程容易进行，而润湿的非均匀成核又比不润湿的位垒更低，更易形成晶核。因此在实际生产中，为了在制品中获得晶体，往往选定某种成核基体加入到熔体中

去。例如，在铸石生产中，一般用铬铁矿作为成核基体。在陶瓷结晶釉中，常加入硅酸锌和氧化锌作为核化剂。

非均匀晶核形成速率为：

$$I_s = B_s \exp\left(-\frac{\Delta G_k^* + \Delta G_m}{RT}\right) \tag{9-22}$$

式中，$\Delta G_k^*$ 为非均匀成核位垒；$B_s$ 为常数。$I_s$ 与均匀成核速率 $I_v$ 公式极为相似，只是以 $\Delta G_k^*$ 代替 $\Delta G_k$，用 $B_s$ 代 $B$ 而已。

2. 晶体生长过程动力学

在稳定的晶核形成后，母相中的质点按照晶体格子构造不断地堆积到晶核上去，使晶体得以生长。晶体生长速率 $u$ 受温度(过冷度)和浓度(过饱和度)等条件所控制。它可以用物质扩散到晶核表面的速度和物质由液态转变为晶体结构的速度来确定。

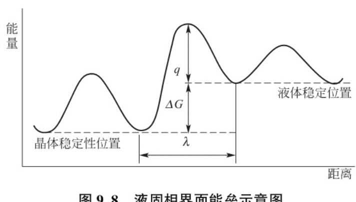



图 9.8　液固相界面能垒示意图

图 9.8 表示析晶时液-固界面的能垒图。图中 $q$ 为液相质点通过相界面迁移到固相的扩散活化能。$\Delta G$ 为液体与固体自由能之差，即析晶过程自由能的变化。$\Delta G+q$ 为质点从固相迁移到液相所需的活化能；$\lambda$ 为界面层厚度。质点由液相向固相迁移的速率应等于界面的质点数目 $n$ 乘以跃迁频率，并应符合波尔兹曼能量分布定律，即

$$Q_{L\to S} = n\nu_0 \exp(-q/RT)$$

从固相到液相的迁移率应为：

$$Q_{S\to L} = n\nu_0 \exp\left[-\left(\frac{\Delta G+q}{RT}\right)\right]$$

所以粒子从液相到固相的净速率为：

$$Q = Q_{L\to S} - Q_{S\to L} = n\nu_0 \exp\left(\frac{-q}{RT}\right)\left[1-\exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right)\right]$$

晶体生长速率是以单位时间内晶体长大的线性长度来表示的，因此也称为线性生长速率，用 $u$ 表示。

$$u = Q\lambda = n\lambda\nu_0 \exp\left(\frac{-q}{RT}\right)\left[1-\exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right)\right] \tag{9-23}$$

式中，$\lambda$ 为界面层厚度，约为分子直径大小。又因为 $\Delta G = \Delta H \Delta T/T_0$，$T_0$ 为晶体熔点。$\nu_0 \exp\left(\frac{-q}{RT}\right)$ 为液-晶相界面迁移的频率因子，可用 $\nu$ 表示。$B=n\lambda$，这样式(9-23)可以表示为

$$u = B\nu\left[1-\exp\left(-\frac{\Delta H \Delta T}{RTT_0}\right)\right] \tag{9-24}$$

当过程离开平衡态很小时，即 $T\to T_0$，$\Delta G \ll RT$，则式(9-24)可写成

$$u \approx B\nu\left(\frac{\Delta H \Delta T}{RTT_0}\right) \approx B\nu \frac{\Delta H}{RT_0^2}\Delta T \tag{9-25}$$

这就是说，此时晶体生长速率与过冷度 $\Delta T$ 呈线性关系。

当过程离平衡很远，即 $T \ll T_0$ 时，$\Delta G \gg RT$，方程(9-24)可以写为 $u \approx B\nu(1-0) \approx B\nu$。即

此时晶体生长速率达到了极限值，约在$10^5$cm/s的范围内。

生长速率与过冷度的关系如图9.9所示。在熔点时，生长速率为零。开始时它随着过冷度增加而增加，并呈直线关系增至最大值后，由于进一步过冷，黏度增加使相界面迁移的频率因子$\nu$下降，故导致生长速率下降。$u-\Delta T$曲线所以出现峰值是由于在高温阶段主要由液相变成晶相的速率控制，增大过冷度，对该过程有利，故生长速率增加；在低温阶段，过程主要由相界面扩散所控制，低温对扩散不利，故生长速率减慢。这与晶核形成速率与过冷度的关系相似，只是其最大值较晶核形成速率的最大值对应的过冷度更小而已。

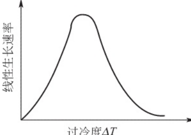



**图9.9 晶体生长速率与过冷度的关系**

3. 总的结晶速率

结晶过程包括成核和晶体生长两个过程，若考虑总的相变速度，则必须将这两个过程结合起来。总的结晶速度常用结晶过程中已经结晶出晶体体积占原来液体体积的分数和结晶时间($t$)的关系来表示。

假如将一物相α快速冷却到与它平衡的新相β的稳定区，并维持一定的时间$t$，则生成新相的体积为$V_\beta$，原始相余下的体积为$V_\alpha$。

α相 → β相

$t=0$　V　0

$t=\tau$　$V_\alpha=V-V_\beta$　$V_\beta$

在d$t$时间内形成新相的粒子数$N_\tau$为

$$N_\tau=I_v V_\alpha \mathrm{d}t \tag{9-26}$$

式中，$I_v$为形成新相晶核的速度，即单位时间、单位体积内形成新相的颗粒数。

又假设形成新相为球状，$u$为新相生长速率，即单位时间内球形半径的增长随时间$t$而变化。

在d$t$时间内，新相β形成的体积d$V_\beta$等于在d$t$内形成新相β的颗粒数$N_\tau$与一个新相颗粒体积$V_\beta$的乘积，即

$$\mathrm{d}V_\beta=V_\beta\cdot N_\tau \tag{9-27}$$

经过$t$时间

$$V_\beta=\frac{4}{3}\pi r^3=\frac{4}{3}\pi(ut)^3 \tag{9-28}$$

将式(9-28)和式(9-26)代入式(9-27)，得

$$\mathrm{d}V_\beta=\frac{4}{3}\pi u^3 t^3\cdot I_v V_\alpha \mathrm{d}t \tag{9-29}$$

在相转变开始阶段$V_\alpha\approx V$，所以有

$$\mathrm{d}V_\beta\approx\frac{4}{3}\pi u^3 t^3 I_v V \mathrm{d}t$$

在$t$时间内产生新相的体积分数为：

$$V_\beta/V=\frac{4}{3}\pi\int_0^t I_v u^3 t^3 \mathrm{d}t \tag{9-30}$$

又在相转变初期$I_v$和$u$为常数，与$t$无关

$$V_\beta/V=\frac{4}{3}\pi I_v u^3\int_0^t t^3 \mathrm{d}t=\frac{1}{3}\pi I_v u^3 t^4 \tag{9-31}$$

式(9-31)是析晶相转变初期的近似速度方程，随着相变过程的进行，$I_v$与$u$并非都与

时间无关，而且 $V_\alpha$ 也不等于 $V$，所以该方程会产生误差。

阿弗拉米 1939 年对相变动力学方程作了适当的校正，导出公式

$$V_\beta/V=1-\exp\left(-\frac{1}{3}\pi u^3 I_v t^4\right) \quad (9-32)$$

在相变初期，转化率较小时式(9－32)可写成

$$V_\beta/V\approx\frac{1}{3}\pi u^3 I_v t^4$$

可见在这种特殊条件下式(9－32)可还原为式(9－31)。

克拉斯汀(I. W. Christion)在 1965 年对相变动力学方程作了进一步修正，考虑到时间 $t$ 对新相晶核的形成速率 $I_v$ 及新相的生长速度 $u$ 的影响，导出如下公式

$$V_\beta/V=1-\exp(-Kt^n) \quad (9-33)$$

式中，$V_\beta/V$ 为相变的转变率；$n$ 通常称为阿弗拉米指数；$K$ 是包括新相晶核形成速率及新相生长速度的系数。

当 $I_v$ 随 $t$ 减少时，阿弗拉米指数可取 $3\leqslant n\leqslant 4$ 之间；而 $I_v$ 随 $t$ 增大时，可取 $n>4$。阿弗拉米方程可用来研究两类相变，其一是属于扩散控制的转变，另一类是蜂窝状转变，其典型代表为多晶转变。转变率 $V_\beta/V$ 随时间 $t$ 的典型变化曲线称为转变动力学曲线，如图 9.10 所示。根据阿弗拉米方程计算所作的转变动力学曲线均以 $V_\beta/V=100\%$ 的水平线为渐近线。在转变开始阶段，形成新相晶核的速率 $I_v$ 的影响较大，新相长大速度 $u$ 的影响稍次，曲线平缓，这阶段主要为进一步相变创造条件，故称为“诱导期”。中间阶段，由于大量新相晶核已存在，故可以在这些核上长大，此时 $u$ 较大，而它是以 $u^3$ 形式对$V_\beta/V$产生影响，所以转化率迅速增长，曲线变陡，类似加入催化剂使化学反应速率加快，故称为“自动催化期”。相变的后期，相变已接近结束，新相大量形成，过饱和度减少，故转化率减慢，曲线趋于平滑并接近于 100% 转化率。

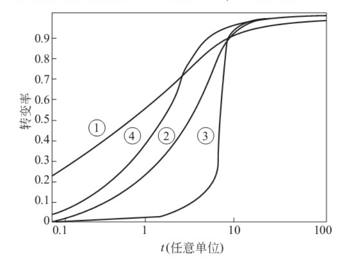



**图 9.10　根据阿弗拉米方程计算的转变动力学曲线(曲线①②和③$K$值相同，$n$值分别为 1/2，1 和 4；曲线④，$n$=1，而$K$值是前面几条线$K$值的一半)**

4. 析晶过程

当熔体过冷却到析晶温度时，由于粒子动能的降低，液体中粒子的“近程有序”排列得到了延伸，为进一步形成稳定的晶核准备了条件，这就是“核胚”，也有人称之为“核前群”。在一定条件下，核胚数量一定，一些核胚消失，另一些核胚又会出现。温度回升，核胚解体。如果继续冷却，可以形成稳定的晶核，并不断长大形成晶体。因而析晶过程是由晶核形成过程和晶粒长大过程共同构成的，这两个过程都各自需要有适当的过冷度。一方面，当过冷度增大时，温度下降，熔体质点动能降低，粒子间吸引力相对增大，因而容易聚结和附在晶核表面上，有利于晶核形成；另一方面，由于过冷度增大，熔体黏度增加，粒子不易移动，从熔体中扩散到晶核表面也困难，对晶核形成和长大过程都不利，尤其对晶粒长大过程影响更甚。由此可见，过冷度 $\Delta T$ 对晶核形成和长大速率的影响必有一最佳值。以 $\Delta T$ 对

成核和生长速率作图，如图 9.11 所示。从图中可以看出：

① 过冷度过大或过小对成核与生长速率均不利，只有在一定过冷度下才能有最大成核和生长速率。图中对应有 $I_v$ 和 $u$ 的两个峰值。从理论上峰值的过冷度可以用 $\partial I_v/\partial T=0$ 和 $\partial u/\partial T=0$ 来求得。由于 $I_v=f_1(T)$，$u=f_2(T)$，$f_1(T)\neq f_2(T)$，因此成核速率和生长速率两曲线峰值往往不重叠。而且成核速率曲线的峰值一般位于较低温度处。

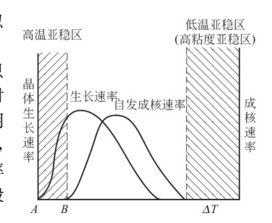



**图 9.11　冷却程度对晶核生长及晶体生长速率的影响**

② 成核速率与晶体生长速率两曲线的重叠区通常称为“析晶区”。在这一区域内，两个速率都有一个较大的数值，所以最有利于析晶。

③ 图中 $T_m$($A$ 点)为熔融温度，两侧阴影区是亚稳区。高温亚稳区表示理论上应该析出晶体，而实际上却不能析晶的区域，$B$ 点对应的温度为初始析晶温度。在 $T_m$ 温度(相当图中 $A$ 点)，$\Delta T\to 0$ 而 $r_k\to\infty$，此时无晶核产生。而此时如有外加成核剂，晶体仍能在成核剂上成长，因此晶体生长速率在高温亚稳区内不为零，其曲线起始于 $A$ 点。图 9.11 右侧为低温亚稳区，在此区域内，由于速率太低，黏度过大，以致质点难以移动而无法成核与生长。在此区域内不能析晶而只能形成过冷液体——玻璃体。

④ 成核速率与晶体生长速率两曲线峰值的大小、它们的相对位置(即曲线重叠面积的大小)、亚稳区的宽狭等都是由系统本身性质所决定的。而它们又直接影响析晶过程及制品的性质。如果成核与生长曲线重叠面积大，析晶区宽，则可以用控制过冷度大小来获得数量和尺寸不等的晶体。若 $\Delta T$ 大，控制在成核率较大处析晶，则往往容易获得晶粒多而尺寸小的细晶，如搪瓷中 $TiO_2$ 析晶；若 $\Delta T$ 小，控制在生长速率较大处析晶，则容易获得晶粒少而尺寸大的粗晶，如陶瓷结晶釉中的大晶花。如果成核与生长两曲线完全分开而不重叠，则无析晶区，该熔体易形成玻璃而不易析晶；若要使其在一定过冷度下析晶，一般采用移动成核曲线的位置，使它向生长曲线靠拢。可以用加入适当的核化剂，使成核位垒降低，用非均匀成核代替均匀成核，使两曲线重叠而容易析晶。

熔体形成玻璃正是由于过冷熔体中晶核形成最大速率所对应的温度低于晶体生长最大速率所对应的温度所致。当熔体冷却到生长速率最大处，成核速率很小，几乎没有晶核的长大；当温度降到最大成核速率时，晶核的生长速率又很小。因此，两曲线重叠区愈小，愈易形成玻璃；反之，重叠区愈大，则容易析晶而难于玻璃化。由此可见，要使自发析晶能力大的熔体形成玻璃，只有采取增加冷却速度以迅速越过析晶区的方法，使熔体来不及析晶而玻璃化。

5. 影响析晶的因素

1) 熔体组成

从相平衡观点出发，熔体系统中组成越简单，当其熔体冷却到液相线温度时，化合物各组成部分相互碰撞排列成一定晶格的概率越大，这种熔体也越容易析晶；同理，相应于相图中一定化合物组成的玻璃也较易析晶。当熔体组成位于相图中的相界线上，特别是在低共熔点上时，因系统中要同时析出两种或两种以上的晶体，在初期形成晶核结构时相互产生干扰，从而降低了玻璃的析晶能力，因此从降低熔制温度和防止析晶的角度出发，玻璃的组分应考虑多组分，并且其组成应尽量选择在相界线或共熔点附近。

2）熔体的结构

从熔体结构方面分析，还应考虑熔体中不同质点间的排列状态及其相互作用的化学键强度和性质。干福熹认为熔体的析晶能力主要决定于两方面因素：

（1）熔体结构网络的断裂程度。网络断裂越多，熔体越易析晶。在碱金属氧化物含量相同时，阳离子对熔体结构网络的断裂作用大小决定于其离子半径。例如一价离子中随半径增大而析晶能力增加，即 $Na^+ < K^+ < Cs^+$；而在熔体结构网络破坏比较严重时，加入中间体氧化物可使断裂的硅氧四面体重新连接，熔体析晶能力下降。例如向含钡硼酸盐玻璃 $60B_2O_3 \cdot 10R_mO_n \cdot 20BaO$ 中添加网络外体氧化物（如 $K_2O$、CaO、SrO 等）促使熔体析晶能力增加，而添加中间体氧化物（如 $Al_2O_3$、BeO 等）则使熔体析晶能力减弱。

（2）熔体中所含网络变性体及中间体氧化物的作用。电场强度较大的网络变性体离子由于对硅氧四面体的配位要求，使近程有序范围增加，容易产生局部积聚现象，因此含有电场强度较大的（$Z/r^2 > 1.5$）网络变性体离子（如 $Li^+$、$Mg^{2+}$、$La^{3+}$、$Zr^{4+}$ 等）的熔体皆易析晶。当阳离子的电场强度相同时，加入易极化的阳离子（如 $Pd^{2+}$ 及 $Bi^{3+}$ 等）使熔体析晶能力降低。添加中间体氧化物（如 $Al_2O_3$、$Ge_2O_3$ 等）时，由于四面体［$AlO_4$］、［$GeO_4$］等带有负电，吸引了部分网络变性体离子使积聚程度下降，因而熔体析晶能力也减弱。

以上两种因素应全面考虑。当熔体中碱金属氧化物含量高时，前一因素的析晶起主要作用；当碱金属氧化物含量不多时，则后一因素影响较大。

（3）界面情况。虽然晶态比玻璃态更稳定，具有更低的自由能，但由过冷熔体变为晶态的相变过程却不会自发进行。如要使这一过程得以进行，必须消耗一定的能量以克服由亚稳的玻璃态转变为稳定的晶态所须越过的势垒。从这个观点看，各相的分界面对析晶最有利，存在相分界面是熔体析晶的必要条件，又如微分相液滴、微小杂质、坩埚壁、玻璃-空气界面等均可以作为诱导析晶的相分界面。

（4）外加剂。微量外加剂或杂质会促进晶体的生长，因为外加剂在晶体表面上引起的不规则性犹如晶核的作用；同时熔体中杂质还会增加界面处的流动度，使晶格更快地定向。另外，引入玻璃中的添加物往往富集在分相玻璃的一相中，富集到一定程度，也会促进这些微相区由非晶相转化为晶相。

**小知识：单晶生长**

成核-生长相变机理的理论在单晶体的人工合成生长中得到充分的应用。迄今为止，已经实用化的单晶体人工合成的技术针对不同的材料系统有溶液法、热溶液法和熔体的提拉法、坩埚下降法等多种。溶液法和热溶液法是通过让溶液达到过饱和使置放在溶液中的籽晶生长。如热溶液法生长石英单晶，对高温高压下含有少量 NaOH 助剂的过饱和二氧化硅水溶液，加入少量几颗石英单晶体的籽晶，石英单晶体就会缓慢地生长。在生长过程中，二氧化硅的饱和度要控制在系统不会自发成核的范围，并且在饱和度减少时要及时地补充溶液。

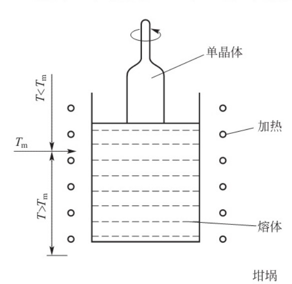


**图 9.12　提拉法人工合成单晶示意图**

提拉法人工合成单晶体的装置示意图如图 9.12 所示。坩埚中的熔体被加热，与熔体同成分的籽晶置放在熔体中，缓慢旋转并上升，熔体中的原子或离子就按照籽晶与熔体接触的晶面上的排列方式长到晶

体上去，其中关键的控制是必须使与晶体接触处熔体处于一个小的过冷度中。在这个温度范围，熔体处于亚稳态，不会自发成核，所以只有籽晶能够生长。为了得到高质量的单晶体，温度的精密控制以及晶体旋转上升的速度控制是十分重要的。

## 9.3 液相-液相转变

长期以来，人们都认为玻璃是均匀的单相物质。随着结构分析技术的发展，积累了愈来愈多的关于玻璃内部不均匀性的资料。一个均匀的玻璃相在一定的温度和组成范围内有可能分成两个互不溶解或部分溶解的玻璃相(或液相)，并相互共存的现象称为玻璃的分相(glass phase separation)(或称液相不混溶现象)。分相现象首先在硼硅酸盐玻璃中发现，用75% $SiO_2$、20%$B_2O_3$ 和 5%$Na_2O$ 熔融并形成玻璃，在500～600℃进行热处理，结果使玻璃分成两个截然不同的相。一相几乎是纯 $SiO_2$，而另一相富含 $Na_2O$ 和 $B_2O_3$。这种玻璃经酸处理除去 $Na_2O$ 和 $B_2O_3$ 后，可以制得包含 4～15nm 微孔的纯 $SiO_2$ 多孔玻璃。分相是玻璃形成过程中的普遍现象，它对玻璃结构和性质有重大影响。

### 9.3.1 液相的不混溶现象(玻璃的分相)

在硅酸盐或硼酸盐系统中，发现在液相线以上或以下有两类液相的不混溶区。

如在 $MgO-SiO_2$ 系统中，液相线以上出现的相分离现象如图9.13所示。在 $T_1$ 温度时，任何组成都是均匀熔体。在 $T_2$ 温度时，原始组成 $C_0$ 分为 $C_\alpha$ 和 $C_\beta$ 两个熔融相。

常见的另一类液-液不混溶区是出现在 $S$ 形液相线以下。如 $Na_2O$、$Li_2O$、$K_2O$ 和 $SiO_2$ 的二元系统。图9.14(b)为 $Na_2O$ 和 $SiO_2$ 二元统液相线以下的分相区，在 $T_K$ 温度以上(图中约850℃)，任何组成都是单一均匀的液相，在 $T_K$ 温度以下该区又分为两部分。

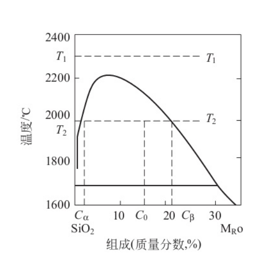



图 9.13 $MgO-SiO_2$ 系统相图中，富 $SiO_2$ 部分的不混溶区

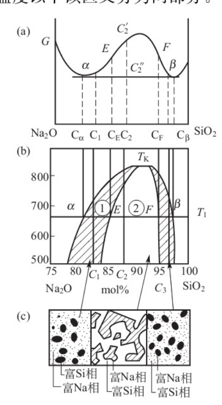



图 9.14 $Na_2O-SiO_2$ 系统的分相区

(1) 亚稳定区(成核-生长区)，图中有剖面线的区域①区。如系统组成点落在该区域的 $C_1$ 点，在 $T_1$ 温度时不混溶的第二相(富 $SiO_2$ 相)通过成核-生长而从母液(富 $Na_2O$ 相)中析出。颗粒状的富 $SiO_2$ 相在母液中是不连续的。颗粒尺寸为 3～15nm，其亚微观结构示意如图 9.14(c)所示。若组成点落在该区 $C_3$ 点，在温度 $T_1$ 时，同样通过成核-生长从富 $SiO_2$ 的母液中析出富 $Na_2O$ 的第二相。

(2) 不稳区(Spinodale)。当组成点落在②区，如图 9.14 的 $C_2$ 点时，在温度 $T_1$ 时熔体迅速分为两个不混溶的液相。相的分离不是通过成核-生长，而是通过浓度的波形起伏，相界面开始时是弥散的，但逐渐出现明显的界面轮廓。在此时间内相的成分在不断变化，直至达到平衡值为止。析出的第二相(富 $Na_2O$ 相)在母液中互相贯通、连续，并与母液交织而成为两种成分不同的玻璃。其亚微观结构示意图如图 9.14(c)所示。

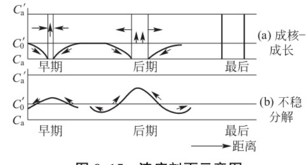



**图 9.15　浓度剖面示意图**

两种不混溶区的浓度剖面示意如图 9.15 所示。图 9.15(a)表示亚稳区内第二相成核-生长的浓度变化。若分相时母液平均浓度为 $C_0$，第二相浓度为 $C_a'$，成核-生长时，由于核的形成，使局部地区由平均浓度 $C_0$ 降至 $C_a$，同时出现一个浓度为 $C_a'$ 的“核胚”，这是一种由高浓度 $C_0$ 向低浓度 $C_a$ 的正扩散，这种扩散的结果导致核胚粗化直至最后“晶体”长大。这种分相的特点是起始时浓度变化程度大，而涉及的空间范围小，分相自始至终第二相成分不随时间而变化。分相析出的第二相始终有显著的界面，但它是玻璃而不是晶体。图 9.15(b)表示不稳分解时第二相浓度变化。相变开始时浓度变化程度很小，但空间范围很大，它是发生在平均浓度 $C_0$ 的母相中瞬间的浓度波形起伏。相变早期类似组成波的生长，出现浓度低处 $C_0$ 向浓度高处 $C_a'$ 的负扩散(爬坡扩散)。第二相浓度随时间而持续变化直至达平衡成分。

从相平衡角度考虑，相图上平衡状态下析出的固态都是晶体，而在不混溶区中析出富 $Na_2O$ 或富 $SiO_2$ 的非晶态固体，严格地说不应该用相图表示，因为析出产物不是处于平衡状态。为了示意液相线以下的不混溶区，一般在相图中用虚线画出分相区。

液相线以下不混溶区的确切位置可以从一系列热力学活度数据根据自由能—组成的关系式推算出来。图 9.14(a)即为 $Na_2O-SiO_2$ 二元系统在温度 $T_1$ 时的自由能(G)-组成(C)曲线。曲线由两条正曲率曲线和一条负曲率曲线组成。$G-C$ 曲线存在一条公切线 $\alpha\beta$。根据吉布斯(Gibbs)自由能-组成曲线建立相图的两条基本原理：①在温度、压力和组成不变的条件下，具有最小 Gibbs 自由能的状态是最稳定的。②当两相平衡时，两相的自由能—组成曲线上具有公切线，切线上的切点分别表示两平衡相的成分。现分析图 9.14(a)$G-C$ 曲线各部分如下：

(1) 当组成落在 75mol%$SiO_2$ 与 $C_\alpha$ 之间，由于$(\partial^2 G/\partial C^2)_{T,P}>0$，存在富 $Na_2O$ 单相均匀熔体，在热力学上有最低的自由能。同理，当组成在 $C_\beta$ 与 100mol%$SiO_2$ 之间时，富 $SiO_2$ 相均匀熔体单相是稳定的。

(2) 组成在 $C_\alpha \rightarrow C_E$ 之间，虽然$(\partial^2 G/\partial C^2)_{T,P}>0$，但由于有 $\alpha\beta$ 公切线存在。这时分成 $C_\alpha$ 和 $C_\beta$ 两相比均匀单相有更低的自由能。因此分相比单相更稳定。如组成点在 $C_1$，则富 $SiO_2$ 相(成分为 $C_\beta$)自母液富 $Na_2O$ 相(成分为 $C_\alpha$)中析出。两相的组成分别在 $C_\alpha$ 和 $C_\beta$ 上读得，两相的比例由 $C_1$ 在公切线 $\alpha\beta$ 上的位置，根据杠杆规则读得。

(3) 当组成在 $E$ 点和 $F$ 点。这是两条正曲率曲线与负曲率曲线相交的点，称为拐点。

用数学式表示为$(\partial^2 G/\partial C^2)_{T,P}=0$。即组成发生起伏时系统的化学位不发生变化，此点为亚稳和不稳分相区的转折点。

(4) 组成在$C_E \to C_F$之间，由于$(\partial^2 G/\partial C^2)_{T,P}<0$，因此是热力学不稳定区。当组成落在$C_2$时，由于$G'_{C2} \gg G''_{C2}$，能量上差异很大，分相动力学障碍小，分相很易进行。

由以上分析可知，一个均一相对于组成微小起伏的稳定性或亚稳性的必要条件之一是相应的化学位随组分的变化应该是正值，至少为零。$(\partial^2 G/\partial C^2)_{T,P} \geqslant 0$可以作为一种判据来判断由于过冷所形成的液相(熔融体)对分相是亚稳的还是不稳的。当$(\partial^2 G/\partial C^2)_{T,P}>0$时，系统对微小的组成起伏是亚稳的，分相如同析晶中的成核生长，需要克服一定的成核位垒才能形成稳定的核；而后新相再得到扩大。如果系统不足以提供此位垒，系统不分相而呈亚稳态。当$(\partial^2 G/\partial C^2)_{T,P}<0$时，系统对微小的组成起伏是不稳定的。组成起伏由小逐渐增大，初期新相界面弥散，因而不需要克服任何位垒，分相是必然发生的。如果将$T_K$温度以下，每个温度的自由能—组成曲线的各个切点轨迹相连即得出亚稳分相区的范围。若把各个曲线的拐点轨迹相连即得不稳分相区的范围。

表9-1比较了亚稳和不稳分相的特点。

**表9-1 亚稳和不稳分解比较**

| | 亚稳 | 不稳 |
|---|---|---|
| 热力学 | $(\partial^2 G/\partial C^2)_{T,P}>0$ | $(\partial^2 G/\partial C^2)_{T,P}<0$ |
| 成分 | 第二相组成不随时间变化 | 第二相组成随时间而连续向两个极端组成变化，直至达到平衡组成 |
| 形貌 | 第二相分离成孤立的球形颗粒 | 第二相分离成有高度连续性的非球形颗粒 |
| 有序 | 颗粒尺寸和位置在母液中是无序的 | 第二相分布在尺寸上和间距上均有规则 |
| 界面 | 在分相开始界面有突变 | 分相开始界面是弥散的，逐渐明显 |
| 能量 | 分相需要位垒 | 不存在位垒 |
| 扩散 | 正扩散 | 负扩散 |
| 时间 | 分相所需时间长，动力学障碍大 | 分相所需时间极短，动力学障碍小 |

### 9.3.2 分相的结晶化学观点

硅酸盐熔体的原子键大多是离子性的，相互间的作用程度与静电键能$E$的大小有关。$E=Z_1Z_2e^2/R_{12}$，$Z_1$、$Z_2$是离子1和2的电价，$e$是电荷，$R_{12}$是离子1和2之间的距离。例如玻璃熔体中Si—O间键能较大，而Na—O间键能相对较弱，如果除Si—O键以外的第二类氧化物的键能也相当高，就易导致不混溶，故分相结构决定于二者之间键的竞争。即如果另外的正离子$R$在熔体中与氧形成强键，以致氧很难被硅夺去，在熔体中就表现为独立的离子聚集体，这样就出现了两个液相共存，一个是含少量Si的富R-O相，另一个是含少量R的富Si-O相，导致熔体的不混溶。

对于氧化物系统，静电键能公式可简化为离子电势$Z/r$，所有在两个稳定化合物成分之间的玻璃熔体都或多或少地趋于分相，这种趋势主要取决于熔体中正离子场强之差，即离子电势差别越小，越趋于分相。

### 9.3.3 熔体分相范围

1. 二元系统

当碱金属和碱土金属氧化物等网络改变体加入到 $SiO_2$ 或 $B_2O_3$ 玻璃中时，往往发生分相现象。对于 $R_2O-Li_2O$ 中，$Li_2O$ 在约 31%(mol%)下分相，不稳分解温度 $T_K=1000℃$(在 $Li_2O$ 约 10mol%处)；$Na_2O-SiO_2$ 中，$Na_2O$ 在约 20%(mol%)下分相，不稳分解温度 $T_K=850℃$(在 $Na_2O$ 约 8mol%处)；$K_2O-SiO_2$ 中，分相程度很低；$Rb_2O-SiO_2$ 及 $Cs_2O-SiO_2$ 中，则未见分相。对于 $RO-SiO_2$ 系统，MgO、FeO、ZnO、CaO、SrO、BaO 等加入 $SiO_2$ 时都发现有不混溶区，如 $MgO-SiO_2$ 的 $T_K=2200℃$；$CaO-SiO_2$ 的 $T_K=2110℃$；$SrO-SiO_2$ 的 $T_K=1900℃$，以上系统 $T_K$ 均高于液相温度，形成稳定不混溶区。只有 $BaO-SiO_2$ 的不混溶区是介稳的，其 $T_K=1460℃$。

2. 三元系统

二元系统中加入第三组分后，如果第三组分能提高混溶温度，则能助长分相；如果第三组分能提高系统黏度，则有抑制分相的倾向。

第三组分对 $R_2O-SiO_2$ 二元系统分相的影响，按以下顺序抑制分相；$Li_2O<Na_2O<K_2O<Rb_2O<Cs_2O$，使熔点 $T_m$ 降低越多，抑制分相的效果越大，如 $Na_2O-SiO_2$ 系统中，若以 $Li_2O$ 置换 $Na_2O$，使 $T_m$ 上升，分相倾向也增大。

另外，$P_2O_5$ 促进分相，$Al_2O_3$、$ZrO_2$、PbO、MgO 则抑制分相。少量 $B_2O_3$ 加入能抑制分相，但加入量增加后则促进分相。

### 9.3.4 分相对玻璃性质的影响

玻璃分相对玻璃性质有重要的作用。分相对具有迁移特性的性能如黏度、电阻、化学稳定性、玻璃转化温度等的影响较为敏感，这些性能都与氧化物玻璃的相分离及其分相形貌有很大关系。当分相形貌为球形液滴状时，则整个玻璃呈现较低的黏度、低的电阻或化学不稳定。而当分散的液滴相逐渐过渡到连通相时，玻璃的性能就逐渐转变为高黏度、高电阻或化学稳定。分相对具有加和特性的性能如密度、折射率、热膨胀系数、弹性模量及强度的影响并不敏感，也不像前一类那样有一个简单的规律。

分相对玻璃析晶的影响较大。分相主要通过以下几个方面影响玻璃的析晶：①玻璃分相增加了相之间的界面，而析晶过程中的成核总是优先产生于相的界面上，故分相为成核提供了界面；②分相导致两相之中的某一相具有比分相前的均匀相明显大的原子迁移率，这种高的迁移率能够促进析晶；③分相使加入的成核剂组分富集在两相中的一相，因而起晶核作用。

分相现象对玻璃影响的有利方面是：可以利用分相制成多孔高硅氧玻璃，也可利用微分相所起的异相成核和富集析晶组成的作用，制成微晶玻璃、感光玻璃和光色玻璃等新材料；但分相区通常存在于高硼高硅区，正是处于玻璃形成区，故分相将引起玻璃失透，对光学玻璃和其他含硼硅量较高的玻璃是个严重的威胁。

此外，分相对玻璃着色也有重要影响。对于含有过渡金属元素(如 Fe、Co、Ni、Cu 等)的玻璃，在分相过程中，过渡金属元素几乎都富集在分相产生的微相液滴中，而不是在基体玻璃中。过渡金属元素这种有选择的富集特性，对颜色玻璃、激光玻璃、光敏玻璃、光色玻璃的制备都有重要意义。陶瓷铁红釉大红花，就是利用铁在玻璃分相过程中有选择的富集形成的。

## 9.4 固相-固相转变

晶体由一种结构向另一种结构的转变在硅酸盐中是常见的。晶体的某种结构在一定的温度范围内如其自由能最低，那么这种结构即为该温度区最稳定型态。温度改变，最稳定结构型态也随之改变。如 α-石英、β-石英、方石英及单斜 $ZrO_2$、四方 $ZrO_2$ 间的结构转变，就是我们熟悉的例子。

### 9.4.1 固-固相变的成核过程

固-固相变时，如果母相与新生相的比体积一样，即界面无失配、晶格无应变，则成核时材料总的自由能变化仍可用固-液相变中的式(9-9)表示。但大多数固-固相变都伴随有体积的变化，产生晶格应变，此时应在式(9-9)中增加一应变能 $W$，即：

$$\Delta G = V\Delta G_V + A\gamma + W \tag{9-34}$$

固体材料中的晶界、位错与杂质等也会显著影响成核速率。新相晶核在晶界上形成时相变势垒要低于其均相成核时的相变势垒。当新相晶核在两晶粒交界处、三晶粒交界处与四晶粒交界处形成时，其几何构态如图9.16所示。对于如图9.16(a)所示的在两晶粒 α 交界处形成晶界相晶核 β，β 为双球冠形，这两个双球冠是两个半径为 $R$ 的球体的一部分。设晶核 β 的底面半径为 $r$，晶粒 α 之间的晶界能为 $\gamma_{\alpha\alpha}$、晶粒 α 与晶粒 β 之间的界面能为 $\gamma_{\alpha\beta}$，晶粒与晶粒的两面角为 $\phi(\phi=2\theta)$，如果忽略应变能，则一个晶核 β 形成时自由能的变化为：

$$\Delta G_{2gr} = -V\Delta G_V + A_{\alpha\beta}\gamma_{\alpha\beta} - A_{\alpha\alpha}\gamma_{\alpha\alpha} \tag{9-35}$$

式中，$V$ 为晶核 β 的体积；$A_{\alpha\beta}$为 α 与 β 之间的界面面积，$A_{\alpha\alpha}$为被晶核 β 占据的原晶界面积，它们的值分别为：

$$V = 2\pi R\left(\frac{2-3\cos\theta+\cos^3\theta}{3}\right) \tag{9-36}$$

$$A_{\alpha\beta} = 4\pi R(1-\cos\theta) \tag{9-37}$$

$$A_{\alpha\alpha} = \pi R^2(1-\cos^2\theta) \tag{9-38}$$

而 $\gamma_{\alpha\alpha}$与 $\gamma_{\alpha\beta}$关系为

$$\gamma_{\alpha\alpha} = 2\gamma_{\alpha\beta}\cos\frac{\phi}{2} = 2\gamma_{\alpha\beta}\cos\theta$$

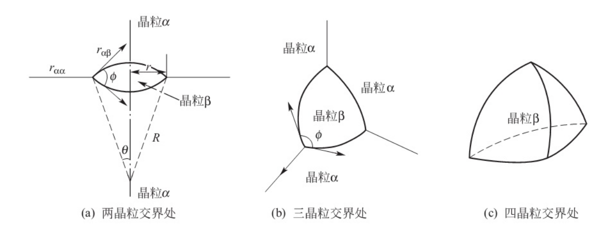



图9.16 晶界处成核示意图

将上述几式代入式(9－35)，并求极值，可获得：

$$R_{2gr}^{*}=-\frac{2\gamma_{\alpha\beta}}{\Delta G_{V}} \tag{9－39}$$

$$\Delta G_{2gr}^{*}=\frac{16\pi\gamma_{\alpha\beta}^{3}}{3(\Delta G_{V})2}\cdot\frac{(2+\cos\theta)(1-\cos\theta)^{2}}{2} \tag{9－40}$$

均相成核时的相变势垒为 $\Delta G^{*}=\dfrac{16\pi\gamma_{\alpha\beta}^{3}}{3(\Delta G_{V})^{2}}$，故有：

$$\frac{\Delta G_{2gr}^{*}}{\Delta G}=\frac{(2+\cos\theta)(1-\cos\theta)^{2}}{2} \tag{9－41}$$

式中，$\theta=\phi/2$，$\theta$ 值为 $0\sim\pi/2$，$\cos\theta$ 值为 $1\sim0$，$\Delta G_{2gr}^{*}/\Delta G^{*}$ 值为 $0\sim1$，即 $\Delta G_{2gr}^{*}\leqslant\Delta G^{*}$。因此，在两晶粒交界处成核的势垒低于均相成核的势垒。

类似地，三晶粒交界处成核(图 9.16(b))的势垒 $G_{3gr}^{*}$ 和四晶粒交界处成核(图 9.16(c))的势垒 $G_{4gr}^{*}$ 与均相成核时的势垒低于均相成核时的相变势垒 $\Delta G^{*}$ 有如下关系：

$$\frac{\Delta G_{3gr}^{*}}{\Delta G*}=\frac{3}{2\pi}\left[\pi-2\arcsin\left(\frac{1}{2}\csc\theta\right)+\frac{1}{3}\cos^{2}\theta(4\sin^{2}\theta-1)^{1/2}-\arccos\left(ctg\frac{\theta}{\sqrt{3}}\right)\cos\theta(3-\cos^{2}\theta)\right]$$

$$\frac{\Delta G_{4gr}^{*}}{\Delta G^{*}}=\frac{3}{4\pi}\left\{8\left[\frac{\pi}{3}-\arccos\frac{\sqrt{2}-\cos\theta(3-c^{2})^{1/2}}{c\sin\theta}+\right.\right.$$
$$\left.\left.c\cos\theta\left((4\sin^{2}\theta-c^{2})^{1/2}-\frac{c^{2}}{\sqrt{2}}\right)-4\cos\theta(3-\cos^{2}\theta)\right]\arccos\left(\frac{c}{2\sin\theta}\right)\right\}$$

式中，$c=\dfrac{2}{3}\ [\sqrt{2}(4\sin^{2}\theta-1)^{1/2}-\cos\theta]$

将 $\theta$ 值代入上述各式，可计算得到($\theta<\pi/2$)

$$\Delta G_{4gr}^{*}<\Delta G_{3gr}^{*}<\Delta G_{2gr}^{*}<\Delta G^{*}$$

因此，晶界上成核的势垒较低，有利于新晶核的形成。

很多材料因外界条件不同而以不同晶型存在，同质异构转变为晶体中很普遍存在的一种固相→固相的相变。详见第 2 章 2.4 节同质多晶。

### 9.4.2 有序-无序转变

在理想晶体中，原子周期性地排列在规则的位置上，但由于温度等外界条件的影响，往往使原子在结构中不同种类位置间发生交换，导致一部分原子处于“错位”上。这种无序类似于已讨论过的结构不完整性。它提高了结构能，增加了无规则性或熵。一种在低温下有序，在高温下无序的有序-无序转变，是由于温度升高而产生。有序-无序转变和高-低温的同质多象转变之间有某些相似性，但也有区别。

一般用有序参数 $\xi$ 来表示材料中有序与无序的程度，完全有序时 $\xi=1$，完全无序时 $\xi=0$。

$$\xi=\frac{R-\omega}{R+\omega} \tag{9－42}$$

式中，$R$ 为原子占据应该占据的位置数；$\omega$ 为原子占据不应占据的位置数；$R+\omega$ 为该原子的总数。有序参数包括远程有序参数与近程有序参数；如为后者时，将 $\omega$ 理解为原子 A 最近邻原子 B 的位置被错占的位置数即可。

利用 $\xi$ 可以衡量低对称相与高对称相的原子位置与方向间的偏离程度。有序参数可以用于检查磁性体(铁磁-顺磁体)、介电体(铁电体-顺电体)的相变。

有序-无序转变在金属中是普遍的。在离子晶体材料中，阳离子、阴离子位置的互换在能量上是不利的，一般不会发生。而在尖晶石结构的材料中常有这种转变发生。在尖晶石结构中阳离子可以处在八面体空隙位置，也可占据四面体空隙。如磁铁矿 $Fe_3O_4$ 在室温时 $Fe^{3+}$、$Fe^{2+}$ 是无序排列的，当低于 120K 时发生无序→有序相变，$Fe^{2+}$ 和 $Fe^{3+}$ 有序排列在八面体和四面体的空隙位置上。几乎在所有具有尖晶石结构的铁氧体中已经发现：高温时阳离子是无序的，低温时稳定的平衡态是有序的。随着结构上的有序-无序转变，铁氧体由有磁性而转变为无铁磁性。

### 9.4.3 马氏体相变

马氏体(Martensite)是在钢淬火时得到的一种高硬度产物的名称，马氏体转变是固态相变的基本形式之一，马氏体相变在无机非金属材料中也有出现。如 $ZrO_2$ 系统中由四方型变成单斜型，钙钛矿结构型的 $BaTiO_3$、$PbTiO_3$ 等由高温顺电性立方相→低温铁电正方相的转变，$KTa_{0.65}Nb_{0.35}O$(KTN)等材料中的相变均属此例。

一个晶体在外加应力的作用下通过晶体的一个分立体积的剪切作用以极迅速的速率而进行相变称为马氏体转变(Martensite transformation)。这种转变最主要的特征是在结晶学上，现简述这种相变的主要特征。

(1) 检查马氏体相变的重要结晶学特征是相变后存在习性平面和晶面的定向关系。图 9.17(a)所示为一四方形的母相-奥氏体块。图 9.17(b)是从母相中形成马氏体示意图。其中 $A_1B_1C_1D_1-A_2B_2C_2D_2$ 由母相奥氏体转变为 $A_2B_2C_2D_2-A_1'B_1'C_1'D_1'$ 马氏体。$A_2B_2C_2D_2$ 和 $A_1'B_1'C_1'D_1'$ 两个平面在相变前后保持既不扭曲变形也不旋转的状态，这两个把母相奥氏体和转变相马氏体之间连接起来的平面称为习性平面。马氏体是沿母相的习性平面生长并与奥氏体母相保持一定的关系。

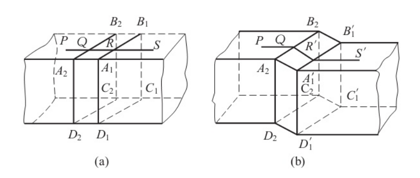



**图 9.17 马氏体相变示意图**

(2) 马氏体相变时不发生扩散，是一种无扩散转变并且马氏体在化学组成上与母体完全相同。马氏体相变是点阵有规律的重组，其中原子并不调换位置，而只变更其相对位置，其相对位移不超过原子间距，因而它是无扩散性的位移式相变。

(3) 马氏体相变往往以非常高的速度进行，有时高达声速。在一个很宽的程度范围内，转变的动力学与温度无关；但是相变可因所受应力或应变而被加强或抑制。

(4) 马氏体相变没有一个特定的温度，而是在一个温度范围内进行的。在母相冷却时，奥氏体开始转变为马氏体的温度称为马氏体开始形成温度，以 $M_s$ 表示；完成马氏体转变的温度称为马氏体转变终了温度，以 $M_f$ 表示。

**小知识：**$ZrO_2$ 中的马氏体相变

$ZrO_2$ 低温下为单斜相(m 相)，加热到 1200℃时转变为四方相(t 相)，这一转变速度很

快，并伴随7%～9%的体积收缩。但在冷却过程中，四方$ZrO_2$往往不在1200℃转变为单斜$ZrO_2$，而在1000℃左右由四方相转变为单斜相(参考图8.10)。$ZrO_2$的t→m相变为马氏体相变，在单晶$ZrO_2$中，可以观察到相变时所呈现的浮凸，其切变角为2°。在多晶$ZrO_2$中加入一定量的CaO、$Y_2O_3$、$CeO_2$等氧化物，可以与$ZrO_2$形成固溶体，使四方相在室温下保持稳定，在应力条件下诱发t→m相变，吸收部分断裂能量，起到增韧作用。

### 9.4.4 多晶转变动力学

1. $Al_2O_3$的相变动力学过程

$Al_2O_3$的相变过程为：熔体→γ-$Al_2O_3$→δ-$Al_2O_3$→θ-$Al_2O_3$→α-$Al_2O_3$。与一般相变一样，分晶核生成和晶体长大两个步骤进行。相变初期，由于核化速率小于晶体长大速率，故相变速率取决于前者。相变一段时间后，新相体积已发育到相当程度，新相的表面积也相对变大，这时成核所提供的相变量相对较小，相变速率就取决于晶体长大速率了。

现考虑δ-$Al_2O_3$→α-$Al_2O_3$的相变。δ-$Al_2O_3$与α-$Al_2O_3$的比重相差较大(分别为3.60和3.94)，故可利用比重的测定来定量确定δ-$Al_2O_3$向α-$Al_2O_3$的转变程度。

设生成物α-$Al_2O_3$的浓度为$y$(mol%)；则反应物δ-$Al_2O_3$浓度为$1-y$(mol%)。由于δ-$Al_2O_3$和α-$Al_2O_3$之间的相变在δ-$Al_2O_3$和α-$Al_2O_3$的相界面上发生，故相变速率正比于两相的界面面积，而此界面面积既正比于δ-$Al_2O_3$母相的量$(1-y)$，又和α-$Al_2O_3$新相的表面积$s$成正比。因为新相体积$v \propto y$，则新相半径$r \propto y^{1/3}$，表面积$s=4\pi r^2 \propto y^{2/3}$。故在一定温度下的相变速率为：

$$\frac{dy}{dt}=k(1-y)y^{2/3} \tag{9-43}$$

式中，$k$为取决于温度的常数，$k=1.0\times10^{22}\exp\left(-\frac{15300}{RT}\right)$，即δ-$Al_2O_3$转变为α-$Al_2O_3$需要153kcal/mol的活化能。通常，加入少量$TiO_2$能提高$Al_2O_3$的相变速率，主要通过晶界作用加快晶粒长大。

2. 石英的相变动力学过程

石英的转变：α-石英⇔β-石英；α-鳞石英⇔β-鳞石英等，均属一级相变。纯石英相变速率也由晶核形成和晶体长大两个过程控制。

(1) 晶核形成：晶核往往在石英颗粒的表面缺陷处形成，形成速率按波尔兹曼分布定律计算，服从一级反应动力学方程式：

$$\ln\alpha=-k_1t \tag{9-44}$$

式中，$\alpha$为未转化石英的百分数；$t$为转变时间；$k_1$为晶核形成速率常数。

(2) 晶体长大：晶核形成后，就要向周围延伸，形成一片连续的新晶相，并向颗粒内部扩散，新的晶相不断长大。晶体长大速度也服从一级反应动力学方程式：

$$\ln\alpha=-k_2t \tag{9-45}$$

式中，$k_2$为晶体长大速度常数。

可作出不同温度下未转变石英的百分数对数$\ln\alpha$对煅烧时间$t$的关系曲线。如果是核化速率控制，则可从$\ln\alpha \sim t$关系曲线求得晶核形成速率常数$k_1$；若是晶体长大控制，可由斜率求得$k_2$。如果将不同温度下的$k_1$或$k_2$作出$\ln k_1 \sim 1/T$或$\ln k_2 \sim 1/T$的关系曲线，则可从斜率求得晶核形成活化能$E_1$和晶体长大活化能$E_2$。

石英的相变速率除与温度密切相关外，也与石英颗粒大小、杂质有关，颗粒越小，比表面积越大，表面缺陷越多，核化速率就越快。

3. 人造金刚石的相变动力学过程

金刚石是已知最佳的超硬材料，显微硬度达100GPa。它具有优良的热敏、热传导、透红外和半导体性，在现代国防、科技、工业等各个不同领域都有广泛的用途。金刚石在自然界非常稀少，但它与石墨的化学成分相同，只是结构不同，如果能方便进行石墨⇔金刚石的转变，则是件很有意义的事，但石墨⇔金刚石的转变过程须在高温（1000～2000℃）和高压（5～10GPa）并在触媒下进行，如不用触媒，则温度和压力分别为2700℃和13GPa。

温度、压力、触媒催化剂都影响石墨与金刚石之间的转变，其相变过程中的晶核形成和晶体长大两个过程的计算公式与石英转变相同。金刚石晶粒形成速率随温度、压力变化的关系，同样可用热力学统计规律表示：

$$W = C\exp\left(-\frac{\Delta G_r^*}{KT}\right) = C\exp\left(-\frac{16\pi\gamma_{LS}^3}{3(\Delta G_V)^2 KT}\right) \tag{9-46}$$

式中，$W$为临界晶核形成速率；$K$为波尔兹曼常数；$\Delta G_r^*$为形成临界晶核的活化能；$C$为常数；$T$为温度；$\gamma_{LS}$为界面能；$\Delta G_V$为单位体积自由能变化。

图9.18所示为金刚石晶粒形成速率随温度压力变化的关系。为获得大晶粒，核化速率一般控制在图中的Ⅰ区，因为该区生长速度慢，形成晶粒少，由于靠近相分界线，$\Delta G$小，临界半径$r_k$较大，可生长大的颗粒。因为只有那些转变后半径超过$r_k$的石墨晶粒才能转变为金刚石，比$r_k$小的就不能转变。在远离相边界线时$\Delta G$较大，则临界半径$r_k$较小，就可能使较小的颗粒转变为金刚石，这样生长的金刚石颗粒就较小。实际生产中不能先升压到$P_1$，再沿$l_2$线升温到$T_1$达到Ⅰ区，因为该过程要经过Ⅱ区（晶核形成很快的区），会得到缺陷多强度低的细晶。合适的过程是沿$l_1$线升温升压，才能获得晶型完整、杂质少、强度高的粗晶。

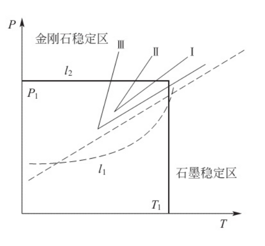



**图9.18 金刚石晶粒形成速率随温度压力变化的关系图**

4. $TiO_2$相变动力学过程

从热力学看，$TiO_2$的转变是不可逆（单向）转变：锐钛矿型（完全结晶）→锐钛矿型（不完全结晶）→金红石型（不完全结晶）→金红石型（完全结晶）。

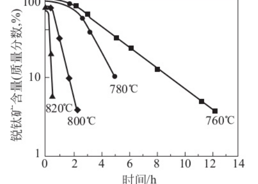



**图9.19 锐钛矿型向金红石型的转化**

用X射线衍射法能测得转化率，用锐钛矿型的浓度对数$\ln c$与转化时间$t$作图，可得如图9.19所示的转化曲线，转化符合一级反应方程式：

$$c = c_0\exp(-kt) \tag{9-47}$$

即

$$\ln c = \ln c_0 - kt \tag{9-48}$$

式中，$c$、$c_0$分别为在$t$时间内和0时间内锐钛矿型含量（质量分数），而反应速率常数：

$$k=\beta_v \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) \tag{9-49}$$

式中，$\Delta E$ 为活化能，$\beta_v$ 为频率因素。影响金红石型在 760℃转化的三个动力学参数——诱导时间、频率因素和活化能见表 9-2。

**表 9-2 金红石在 760℃转化动力学特性参数**

| 样品 | 诱导时间/h | $K/h^{-1}$ | 频率因素/$h^{-1}$ | 活化能/(kcal/mol) |
|---|---|---|---|---|
| A | 10 | 0.280 | $6.3\times10^{22}$ | 111 |
| B | 0.4 | 0.823 | $9.6\times10^{20}$ | 100 |
| C | 3.2 | 0.303 | $3.2\times10^{22}$ | 105 |
| D | 0.8 | 0.320 | $2.0\times10^{20}$ | 103 |

影响转变速率的因素：①外加剂：CuO、CoO、$CrO_2$ 促进转变，$WO_2$、$Na_2O$ 减慢。一般使 $TiO_2$ 晶格缺陷增大的外加剂能促进扩散和相变；②气氛：$TiO_2$ 为 N 型半导体，氧分压越小，生成晶格缺陷越多，越能促进金红石转变。

## 9.5 气相-固相(液相)转变

传统的无机非金属材料，通常采用烧结(如陶瓷)、熔融(如玻璃)等方法来制备，也可用气相的凝聚或沉积的方法来制备材料。如从气相沉积制得结构完整的单晶、晶须和薄膜等。这类无机非金属材料具有独特的电学、力学和光学性能，对半导体材料和工艺发展有重要贡献。另外，固—气的蒸发损失(如玻璃、耐火材料在还原气氛中的 $SiO_2$ 蒸发)等也很有研究价值。

### 9.5.1 凝聚和蒸发平衡

固体质点之间具有很大的作用力，故原子须具备一定动能才能克服原子间作用力离开固体表面而蒸发，同时，固体表面的蒸气相原子也能落回固体表面产生和蒸发相反的凝聚过程，一定条件下，这两个过程将达到动态平衡。

1. 固相和其蒸气相平衡压力 $P_e$ 的动力学关系

根据牛顿第二定律 $F=\mathrm{d}(MV)/\mathrm{d}t$，简单的气体动力学理论，平均速度 $V=(3KT/M)^{1/2}$，从一个壁反射回来的粒子动量变化为+MV−(−MV)=2MV，可推导出颗粒流：

$$J=\frac{1}{2}(3MKT)^{-1/2}P \tag{9-50}$$

式中，J 的单位为分子数/$cm^2\cdot s$。而更严格的推导可得：

$$J=(2\pi MRT)^{-1/2}P_e=\chi P_e \tag{9-51}$$

在动态平衡下，一种是从固相蒸发进入气相的颗粒流 $J_v$，一种是从气相凝聚到固相的颗粒流 $J_c$，一般，$J=10^{18}$ 分子数/$cm^2\cdot s$，在这个数量级时两种颗粒流互不干扰。

如果气体压力是 $P$，而且在来到固体表面的原子中有部分原子(假设为 $1-\beta$)并不凝聚

到固体表面而重新回到气相(可考虑为凝聚效率)，则在压力 $P$ 下，凝聚原子流的数量为 $J_1=\beta\chi P$。而如果固相的一部分凝聚原子在其本身的平衡蒸气压 $P_e$ 下又蒸发回气相，则蒸发的原子流 $J_2=\beta\chi P_e$。当 $P>P_e$ 时，凝聚的原子数大于蒸发的原子数，则净凝聚的原子数是：

$$\Delta J=J_1-J_2-\beta\chi P-\beta\chi P_e=\beta\chi(P-P_e) \tag{9-52}$$

但也不是所有被吸附在晶体(固体)上的原子(凝聚的原子)都能结合到晶体上，故有：$\Delta J=\varepsilon\chi(P-P_e)$；$\varepsilon\leqslant\beta$，表示吸附原子结合到晶体上的比率，其大小决定于气-固界面的完整性。

有时，两种颗粒流速(蒸气速率)可用以下式子直接表示：

$$J_v=\alpha_v\chi(P-P_e) \tag{9-53}$$

$$J_c=\alpha_c\chi(P-P_e) \tag{9-54}$$

式中，$\alpha_v$ 为蒸发系数；$\alpha_c$ 为凝聚系数，可由实验测定。

2. 蒸发与凝聚步骤

蒸发与凝聚过程的步骤反方向进行，可根据阶台—凸起—扭角模型来阐明。如图 9.20 所示。表面吸附原子大致根据四个步骤进行蒸发：①原子沿扭角位置逸出，沿凸起移动；②原子从凸起脱出，变成表面吸附原子；③吸附原子沿表面扩散到阶台；④由表面进入气相(解吸作用)。第四阶段是决定蒸发速率的重要步骤。凝聚时，上述步骤反方向进行。凝聚和蒸发速率取决于实际压力 $P$ 和平衡压力 $P_e$ 的差值 $\Delta P$。

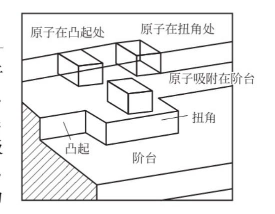



**图 9.20 阶台-凸起-扭角示意图**

### 9.5.2 蒸发

固体或液体材料中蒸发主要用来获得原子或分子颗粒流，使其沉积在一些固体基质上，如硅的蒸发。在半导体工艺中，使硅在真空中达到一定的蒸发速率，蒸气压必须达到 $10^{-5}$ atm(1atm=100kPa)左右，故须将硅加热到熔点(1410℃)以上，通常是 1558℃，达到有效蒸发后，蒸发速率是 $7\times10^{-5}$ g/(cm$^2$·s)。同样，如果用化学蒸发，也能达到物理蒸发的同样效果，在化学蒸发中借化学反应，化学蒸气将原子从材料表面逸出，如钼和硅的蒸发。

$$Mo(固)+3/2O_2(气)\rightarrow MoO_3(气)$$

$$SiCl_4(气)+Si(固)\rightarrow 2SiCl_2(气)$$

蒸发速率可用不同方法控制。采用高温和保持 $\alpha_v=1$ 能提高蒸发速率。通常比较困难的倒是要在高温操作时减小蒸发，引入杂质可以降低 $\alpha_v$，有时可以降低几个数量级。例如，灯泡中以 $N_2$ 代替真空可以阻止钨丝蒸发，$\alpha_v$ 从 1 减到 $10^{-3}$。少数材料自身能抑制蒸发，例如磷，其蒸气中含有多聚物 $P_4$，$\alpha_v$ 低到 $10^{-4}$。

### 9.5.3 凝聚

1. 物理凝聚

当蒸气温度低于物质熔点，且系统压力比固体饱和蒸气压大时，可从蒸气相直接析出固相，但在许多情况下，晶体从气相生长时，会出现液相的过渡层。蒸气相转变为固相时，若

推动力 $\Delta P$ 很大，则 $\alpha_c=1$，蒸气相转变为固相表现为在固体表面上简单的迭加原子。若推动力小，则基体上会产生新相的核化过程，达到临界晶核后，原子再自发结合上去，使凝聚相逐渐长大。当纯物质气→固转变的推动力增加时，核化步骤也将产生变化。如图 9.21所示。若要定量描述气→固转变的推动力，可将热力学基本公式 $G_i=G_i^0+RT\ln\dfrac{P_e}{P}$中的活度 $a_i$ 用压力 $P$ 代入，则当蒸气压 $P$ 变到固体蒸气压 $P_e$(温度 $T$)时，摩尔自由能的变化为：

$$\Delta G=RT\ln P_e-RT\ln P=RT\ln\frac{P_e}{P} \tag{9-55}$$

则单位体积推动力为：$\Delta G_V=\dfrac{RT}{V}\ln\dfrac{P_e}{P}$ (9-56)

式中，$V$ 为固体的摩尔体积；$P/P_e$ 为过饱和率。

对于如图 9.21(b)所示的具有半球帽异相的晶核，从气相转变为固相的总推动力为：

$$\Delta G_b=\frac{4}{3}\pi r^3 f(\theta)\Delta G_v \tag{9-57}$$

而：

$$f(\theta)=\frac{(2+\cos\theta)(1-\cos\theta)^2}{4} \tag{9-58}$$

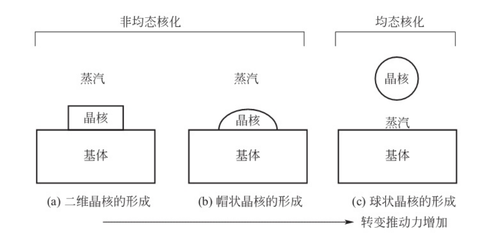



**图 9.21　气-固转变推动力增加时，核化机理的变化**

再考虑形成半径为 $r$ 的帽状晶核的表面能，则仍可得到与液-固相变中异相核化的表示式相同的关系式：

$$\Delta G^*=\frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_V)^2}f(\theta) \tag{9-59}$$

形成三种不同形状晶核所需活化能如图 9.22 所示。而临界晶核形成速率：

$$J^*=\omega n^* \tag{9-60}$$

式中，$\omega$ 为每秒内加于已知晶胚的原子数目；$n^*$ 为临界晶核平衡浓度

$$n^*=n\exp\left(-\frac{\Delta G^*}{KT}\right) \tag{9-61}$$

式中，$n$ 为气相中原子浓度。

显然，$\Delta G^*$ 与 $\Delta G_V^2$成反比，而 $\Delta G_V$ 与过饱和度 $P/P_e$ 呈对数关系，故 $P/P_e$ 稍有变化，对过程影响很大。

2. 化学凝聚

物理蒸气凝聚机理也适用于化学蒸气沉积。如 $SiCl_4$ 在 $H_2$ 中加热到足够高温度，可使

反应活化而得到硅薄膜沉积：

$$SiCl_4(气)+H_2(气)\rightarrow Si(固)+4HCl(气)$$

化学沉积与物理沉积的主要区别在于硅的物理蒸发要求较高的温度；温度高时，硅蒸气较活泼，常在室温的基体上直接沉积而成。硅的化学沉积是 $SiCl_4$ 的稳定化合物在较低温度就能自发反应而形成硅蒸气，其蒸发的产物能储藏，且控制气相很方便。反应速率不仅由温度控制，而且也由蒸气组成决定。增加气相浓度将增大初始的沉积速率，但 $SiCl_4$ 浓度大时也会发生下面的反应：

$$SiCl_4(气)+Si(固)\rightarrow 2SiCl_2(气)$$

故沉积的生长速率随 $SiCl_4$ 浓度而变化，有一个生长速率最大值。

蒸气沉积材料的晶体结构和形态变化范围很大，低温沉积可能是无定形或小的不完整颗粒，高温沉积可能是定向或柱状晶体。图 9.23 所示为过饱和度和温度对沉积材料晶体形态的影响。过饱和度小时，晶体可能沿一维方向生长，形成 SiC 晶须和针状 SiC 晶体。

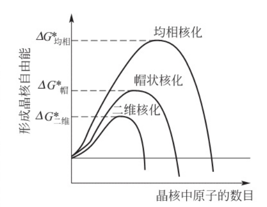



**图 9.22　气—固转变中三种核化形成临界晶核的自由能**

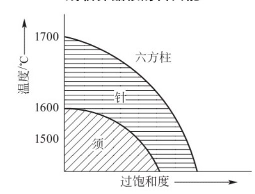
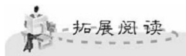



**图 9.23　$SiCl_4$ 在 $H_2$ 气相中作**




**$BaTiO_3$ 介电陶瓷中的相变**

以 $BaTiO_3$ 为代表的各种介电陶瓷，有其特有的相变行为。在介电陶瓷的相变中，只产生晶体结构微小的变化，常使用“结构相变”这一用语。这类相变分为：位移型相变和有序无序(OD)相变，其代表性物质分别为 $BaTiO_3$ 及 $NaNO_2$。位移型结构相变靠离子的自发位移(spontaneous displacement)产生，而 OD 型相变是由于晶体中存在可能反转的永久偶极子。多数介电陶瓷的铁弹铁电相变都属于位移型相变的范畴。

图 9.24 为 $BaTiO_3$ 的介电率与温度及晶体结构的变化关系。$BaTiO_3$ 在图中所示温度范围内有四种晶体结构，其中作为常介电相的立方相，具有图 3.18 所示的钙钛矿结构。其他三种

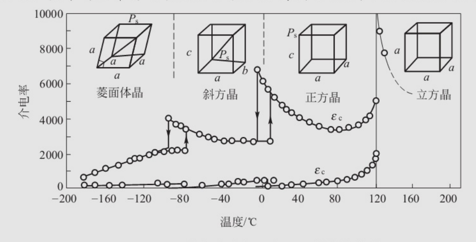



**图 9.24　$BaTiO_3$ 的介电率与温度及晶体结构的关系**

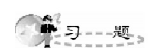
强介电相的正方相、斜方相及菱方相，分别在其［001］、［110］及［111］方向上产生自发极化。这些强介电相中，钙钛矿结构中心位置的为一个尺寸较小的$Ti^{4+}$离子占据，钛氧离子间的中心距离0.205nm，大于它们的半径之和0.195nm。因此，$Ti^{4+}$离子的位移在小于等于0.005nm时所受到的阻力很小，$Ti^{4+}$离子分别在各自极化方向上产生微小的位移。这种由于离子在特定方向上的微小位移而产生的相变，会引起晶体对称性的变化，这是结构相变的特点之一。

很多铁电现象都能从相变理论中得到解释，其中最重要的是自发极化的产生及其变化。在相变过程中某些力学、电学、热学参数发生突变。目前铁电体已成为能把机、电、光、热性质都联系起来的重要材料。通过相变产生的自发极化随着各种外界因素又产生了各种新效应。例如，随压力变化导致压电效应；随温度变化导致热释电效应；随电场变化导致电光效应等。

## 本 章 小 结

按照不同的分类标准，可以将相变进行分类；从热力学上可将相变分为一级相变和二级相变等；按相变方式划分，则可以将相变分为成核—长大型相变和连续型(旋节分解型，Spinodal 分解)相变。

重点分析了液-固相变的热力学及动力学，介绍了亚稳区的基本概念及特征、相变的推动力的具体形式，晶核形成条件及影响因素。对比分析了两种不同的成核机制——均匀成核与非均匀成核，同时详细讨论了影响析晶的因素。在液-液相变部分重点介绍了两种不同的分相机理——成核生长机理与连续生长机理；阐述了玻璃分相是一种普遍存在的现象，并指出玻璃分相对玻璃结构和性能的影响，探讨了玻璃分相的本质；在固-固相变部分，主要介绍多种相变形式，如同质异构转变、有序-无序转变、马氏体转变、铁磁相变。在气-固(液)部分，重点介绍气相沉积制备陶瓷薄膜以及某些功能陶瓷材料的基本原理、特点以及应用。




9.1　名词解释

①一级相变与二级相变；②玻璃析晶与玻璃分相；③均匀成核与非均匀成核；④马氏体相变。

9.2　当一个球形晶核在液态中形成时，其自由能的变化$\Delta G=4\pi r^2\gamma+4\pi r^3\Delta G_V/3$。式中$r$为球形晶核的半径；$\gamma$为液态中晶核的表面能；$\Delta G_V$为单位体积晶核形成时释放的体积自由能，求临界半径$r_k$和临界核化自由能$\Delta G_k$。

9.3　如果液态中形成一个边长为$a$的立方体晶核时，其自由能$\Delta G$将写成什么形式？求出此时晶核的临界立方体边长$a_k$和临界核化自由能$\Delta G_k$，并与9.2题比较，哪一种形状的$\Delta G$大？为什么？

9.4　在析晶相变时，若固相分子体积为$v$，试求在临界球形粒子中新相分子数$i$应为

何值？

9.5 由A向B转变的相变中，单位体积自由能变化$\Delta G_V$在1000℃时为－419kJ/mol；在900℃时为－2093kJ/mol，设A－B间界面能为0.5N/m，求：①在900℃和1000℃时的临界半径；②在1000℃进行相变时所需的能量。

9.6 使用图例说明过冷度对核化、晶化速率、析晶范围、析晶数量和晶粒尺寸等的影响。

9.7 某物质从熔体析晶，当时间分别为1s和5s时，测得晶相的体积分数分别为0.1%与11.8%，试用式(9－32)计算Avrami指数及速率常数$K$。并判断可能的相变机构。

9.8 如果直径为20$\mu$m的液滴，测得成核速率$I_v=10^{-1}$个/s·cm$^3$，如果锗能够过冷227℃，试计算锗的晶-液表面能？（$T_m=1231$K，$\Delta H=34.8$kJ/mol，$\rho=5.35$g/cm$^3$）

9.9 下列多晶转变中，哪一个转变需要的激活能最少？哪一个最多？为什么(两组分别讨论之)？

① bccFe→fccFe；石墨→金刚石；立方$BaTiO_3$→四方$BaTiO_3$

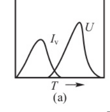
② α-石英→α-鳞石英；α-石英→β-石英。

9.10 试讨论$SiO_2$相变对含$SiO_2$材料的制备工艺过程和所得材料的性能或使用范围的影响：①$SiO_2$砖；②普通砖。

9.11 两种玻璃在结晶时，成核速率和生长速率与温度的关系如图9.24所示：

(1) 哪种玻璃可以形成玻璃陶瓷？为什么？

(2) 列出能得到良好力学性能的热处理工序，并说明理由。



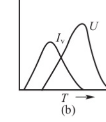
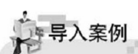




**图9.24**

# 第10章 扩　散




| 知识要点 | 掌握程度 | 相关知识 | 应用方向 |
|---|---|---|---|
| 固体中扩散的基本特点与宏观动力学 | 熟悉 | 扩散的定义、菲克定律、稳定扩散与不稳定扩散 | 材料性能研究与应用 |
| 扩散热力学 | 掌握 | 扩散推动力、逆扩散 | 材料性能研究与应用 |
| 扩散的微观机构与扩散系数 | 重点掌握 | 空位扩散、间隙扩散、自扩散、示踪扩散、互扩散、扩散系数及其测定 | 材料性能研究与应用 |
| 固体中的扩散 | 熟悉 | 各种晶格类型中原子的扩散、非化学计量氧化物中的扩散、晶界、界面和表面扩散 | 材料性能研究与应用 |
| 影响扩散的因素 | 重点掌握 | 晶体组成、扩散物质性质、扩散介质结构、结构缺陷、温度、杂质、气氛 | 材料性能研究与应用 |

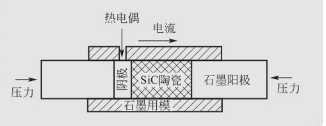


导入案例

在先进的制造业中，陶瓷/金属连接构成的复合构件可以获得金属、陶瓷性能互补的优势，满足现代工程的需要。例如由陶瓷和金属组成的涡轮轴(原来由镍基耐热合金制造)可减少惯性34%，加速响应时间缩小36%。在这些构件中，金属和陶瓷的可靠连接变得非常重要，接头的机械性能及其高温强度也成为急待解决的技术关键。陶瓷/金属异种材料焊接构件已广泛应用于航空航天领域。

在众多连接技术中，扩散焊是一种新近发展起来的压焊方法，它是以固态扩散为基础的特种焊接方法，焊接材料(工件)借助于给定的压力和温度，在母材表面产生极小的微观塑性流变相但无相对移动，经一定时间后在焊接材料接触面结合层原子间相互扩散置换反应，形成一个过渡区域称混晶区，形成整体的可靠连接的过程。因此扩散焊接的前提条件是A材料必须能够接受B材料的原子，即A材料的原子必须小于B材料原子。对某些不能互相扩散的材料，还可以选择原子半径小的材料作中间层进行扩散焊接。由于扩散焊不出现熔化液相，焊缝处几乎没有热影响区，所以焊区的材料性能变化极小，能保证焊缝尺寸和成型精度，焊后无需再加工。

扩散焊对被焊材料的性能几乎不产生负面影响，可以用来焊接同种和异种金属以及非金属材料，如陶瓷等。迄今，扩散焊可连接的不同材料和组合材料不下2500种，原则上用这种方法可连接所有的金属、合金和玻璃、塑料、陶瓷等。




晶体结构的主要特征是其原子或离子的规则排列。然而，实际晶体中原子或离子的排列总是或多或少地偏离严格的周期性。晶体的某些原子或离子由于存在热起伏会脱离格点进入晶格中的间隙位置或晶体表面，同时在晶体内部留下空位。这些处于间隙位置上的原子或原格点上留下来的空位可以从热涨落的过程中重新获取能量，从而在晶体结构中不断地改变位置而出现由一处向另一处的无规则迁移运动，这就是晶格中原子或离子的扩散。原子或离子的这种扩散迁移运动不仅可以出现在晶体材料中，同时可以发生在结构无序的非晶态材料中(如玻璃、高分子有机材料等)。

晶格中原子或离子的扩散过程是一种不可逆过程，它与热传导、导电、粘滞等不可逆过程一样，都是由于物质内部存在某些物性的不均匀性而发生的物质迁移过程。具体来说，扩散现象是由于物质中存在浓度梯度、化学位梯度、温度梯度和其他梯度所引起的物质输运过程，如半导体的掺杂、离子晶体的导电、固溶体的形成、相变过程、固相反应、烧结、材料表面处理、玻璃的熔制、陶瓷材料的封接、耐火材料的侵蚀性等。因此，研究并掌握固体中扩散的基本规律对认识材料的性质、制备和生产具有一定性能的固体材料均有十分重大的意义。

## 10.1 固体中扩散的基本特点与宏观动力学方程

### 10.1.1 固体中扩散的基本特点

物质在流体(气体或液体)中的传递过程是一个早为人们所认识的自然现象。对于流体，

由于质点间相互作用比较弱，且无一定的结构，故质点的迁移可如图 10.1 中所描述的那样，完全随机地朝三维空间的任意方向发生。其每一步迁移的自由行程(与其他质点发生碰撞之前所行走的路程)也随机地决定于该方向上最邻近质点的距离。流体的质点密度越低(如在气体中)，质点迁移的自由程也就越大，因此发生在流体中的扩散传质往往总是具有很大的速率和完全的各向同性。

与流体中的情况不同，质点在固体介质中的扩散远不如在流体中那样显著。固体中的扩散则有其自身的特点：①构成固体的所有质点均束缚在三维周期性势阱中，质点与质点间的相互作用强。故质点的每一步迁移必须从热涨落中获取足够的能量以克服势阱的能量。因此固体中明显的质点扩散常开始于较高的温度，但实际上又往往低于固体的熔点。②固体中原子或离子迁移的方向和自由行程还受到结构中质点排列方式的限制，依一定方式所堆积成的结构将以一定的对称性和周期性限制着质点每一步迁移的方向和自由行程。如图 10.2 所示，处于平面点阵内间隙位置的原子，只存在四个等同的迁移方向，每一迁移的发生均需获取高于能垒 ΔG 的能量，迁移自由程则相当于晶格常数大小。因此，固体中的质点扩散往往具有各向异性和扩散率低的特点。

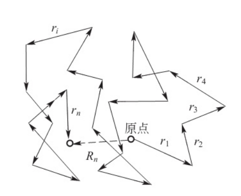



图 10.1　扩散质点的无规行走轨迹

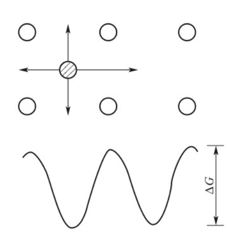



图 10.2　间隙原子扩散势场示意图

### 10.1.2　菲克定律与扩散动力学方程

1. 菲克定律

虽然在微观上流体或固体介质中，由于其本身结构的不同而使质点的扩散行为彼此存在较大的差异。但从宏观统计的角度看，介质中质点的扩散行为都遵循相同的统计规律。1855 年德国物理学家 A·菲克(Adolf Fick)在大量扩散现象的研究基础之上，首先对这种质点扩散过程做出了定量描述，得出了浓度场下物质扩散的动力学方程——菲克定律。

菲克第一定律认为：在扩散体系中，参与扩散质点的浓度 $c$ 是位置坐标 $x$、$y$、$z$ 和时间 $t$ 的函数，即浓度因位置而异，且可随时间而变化。在扩散过程中，单位时间内通过单位横截面的扩散流量密度 $J$(或质点数目)与扩散质点的浓度梯度 $\nabla C$ 成正比，既有如下扩散第一方程：

$$J = -D\,\nabla C = -D\left(i\,\frac{\partial c}{\partial x} + j\,\frac{\partial c}{\partial y} + k\,\frac{\partial c}{\partial z}\right) \qquad (10-1)$$

式中，D 为扩散系数，其量纲为 $L^2T^{-1}$(在 SI 和 CGS 单位制中分别为 $m^2/s$ 和 $cm^2/s$)；负号表示粒子从高浓度处向低浓度处扩散，即逆浓度梯度的方向扩散。

式(10－1)同时表明，若质点在晶体中扩散，则其扩散行为还依赖于晶体的结构。对于大部分的玻璃或各向同性的多晶陶瓷材料，可以认为扩散系数 $D$ 与扩散方向无关而为一标量，但在一些存在各向异性的单晶材料中，扩散系数的变化取决于晶体结构的对称性。对于一般非立方对称结构晶体，扩散系数 $D$ 为二阶张量，此时式(10－1)可写成分量的形式：

$$\left.\begin{aligned} J_x &= -D_{xx}\frac{\partial c}{\partial x} - D_{xy}\frac{\partial c}{\partial y} - D_{xz}\frac{\partial c}{\partial z} \\ J_y &= -D_{yx}\frac{\partial c}{\partial x} - D_{yy}\frac{\partial c}{\partial y} - D_{yz}\frac{\partial c}{\partial z} \\ J_z &= -D_{zx}\frac{\partial c}{\partial x} - D_{zy}\frac{\partial c}{\partial y} - D_{zz}\frac{\partial c}{\partial z} \end{aligned}\right\} \tag{10-2}$$

菲克第一定律(扩散第一方程)是质点扩散定量描述的基本方程。它可以直接用于求解扩散质点浓度分布不随时间变化的稳定扩散问题，但同时又是不稳定扩散(质点浓度分布随时间变化)动力学方程建立的基础。



**图 10.3　扩散体积元示意图**

2. 扩散动力学方程

现考虑如图 10.3 所示的扩散体系中任一体积元 $dxdydz$，在 $\delta t$ 时间内由 $x$ 方向流进的物质净增量应为：

$$\Delta J_x = Jx\,dydz\delta t - \left(J_x + \frac{\partial J_x}{\partial x}dx\right)dydz\delta t = -\frac{\partial J_x}{\partial x}dxdydz\delta t \tag{10-3}$$

同理在 $y$，$z$ 方向流进的物质净增量分别为

$$\Delta J_y = -\frac{\partial J_y}{\partial y}dxdydz\delta t \tag{10-4}$$

$$\Delta J_z = -\frac{\partial J_z}{\partial y}dxdydz\delta t \tag{10-5}$$

在 $\delta t$ 时间内整个体积元中物质净增量为：

$$\Delta J_x + \Delta J_y + \Delta J_z = -\left(\frac{\partial J_x}{\partial x} + \frac{\partial J_y}{\partial y} + \frac{\partial J_z}{\partial z}\right)dxdydz\delta t \tag{10-6}$$

若 $\delta t$ 时间内，体积元中质点浓度平均增量为 $\delta c$，则根据物质守恒定律，$\delta c dxdydz$ 应等于式(10－6)，因此得

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\left(\frac{\partial J_x}{\partial x} + \frac{\partial J_y}{\partial y} + \frac{\partial J_z}{\partial z}\right)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\vec{\nabla}\cdot\vec{J} = \vec{\nabla}\cdot(D\,\vec{\nabla}C) \tag{10-7}$$

若假设扩散体系具各向同性，且扩散系数 $D$ 不随位置坐标变化，则有：

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}\right) \tag{10-8}$$

对于一维系统，式(10－8)可简化为

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial(-J_x)}{\partial x} = D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \tag{10-9}$$

对于球对称扩散，式(10－9)可变换为球坐标表达式：

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial c}{\partial r}\right) \tag{10-10}$$

式(10－7)为不稳定扩散的基本动力学方程式，它可适用于不同性质的扩散体系；但在实际应用中，往往为了求解简单起见，而常采用式(10－8)的形式。

3. 扩散动力学方程的应用举例

在实际固体材料的研制生产过程中，经常会遇到众多与原子或离子扩散有关的实际问题，因此，求解不同边界条件的扩散动力学方程式往往是解决这类问题的基本途径。一般情况下，所有的扩散问题可归结成稳定扩散与不稳定扩散两大类。所谓稳定扩散正如前面所言，是指那些在所研究的扩散过程中，扩散物质的浓度分布不随时间变化的扩散过程。这类问题可直接使用菲克第一定律而得到解决；不稳定扩散是指扩散物质浓度分布随时间变化的一类扩散，这类问题的解决应借助于菲克第二定律。

1）稳定扩散

考虑一高压氧气球罐的氧气泄漏问题，如图 10.4 所示。设氧气球罐内外直径分别为 $r_1$ 和 $r_2$，罐中氧气压力为 $p_1$，罐外氧气压力为大气中氧分压为 $p_2$。由于氧气泄漏量极微，故可认为 $p_1$ 不随时间变化。因此当达到稳定状态时氧气将以一恒定速率泄漏。由扩散第一定律可知，单位时间内氧气泄漏量：

$$\frac{dG}{dt}=-4\pi r^2 D\frac{dc}{dr} \tag{10-11}$$

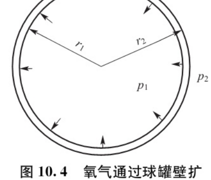



**图 10.4　氧气通过球罐壁扩散泄漏示意图**

式中，$D$ 和 $\frac{dc}{dr}$ 分别为氧分子在钢罐壁内的扩散系数和浓度梯度。对式(10－11)积分，得

$$\frac{dG}{dt}=-4\pi D\frac{c_2-c_1}{\frac{1}{r_1}-\frac{1}{r_2}}=-4\pi Dr_1r_2\frac{c_2-c_1}{r_2-r_1} \tag{10-12}$$

式中，$c_2$ 和 $c_1$ 分别为氧气分子在球罐外壁和内壁表面的溶解浓度。根据西弗尔特(Sievert)定律：双原子分子气体在固体中的溶解度通常与压力的平方根成正比 $C=K\sqrt{p}$。得到单位时间内氧气泄漏量：

$$\frac{dG}{dt}=-4\pi Dr_1r_2\frac{\sqrt{p_2}-\sqrt{p_1}}{r_2-r_1} \tag{10-13}$$

2）不稳定扩散

不稳定扩散中典型的边界条件可分成两种情况，它们对应于不同扩散特征的体系。一种情况是扩散长度远小于扩散体系的尺度，故可引入无限大或半无限大边界条件而使方程得到简单的解析解，晶体处于扩散物质的恒定蒸汽压下。另一情况是扩散长度与体系尺度相当，此时方程的解往往具有级数的形式。属于这种扩散的实例如陶瓷试样表面镀银，银向试样内部扩散。再如半导体硅片中硼和磷的扩散等。

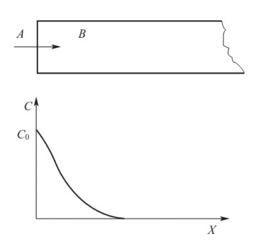



**图 10.5　晶体表面处于扩散恒定蒸气压下($C_0$=常数)，扩散质于晶体内部浓度分布曲线**

以一维扩散为例，讨论两种边界条件下，扩散动力学方程的解。对第一类情况(图 10.5)可归结为如下边界条件的不稳定扩散求解问题：

$$\frac{\partial C}{\partial t}=D\,\frac{\partial^2 C}{\partial x^2};\quad t=0,\ x\geqslant 0\quad C(x,\ t)=0;\quad t>0,\ C(0,\ t)=C_0 \tag{10-14}$$

详细求解过程叙述如下：引入新变量 $u=x/\sqrt{t}$，则有

$$\frac{\partial C}{\partial t}=\frac{\partial C}{\partial u}\cdot\frac{\partial u}{\partial t}=-\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}u}\cdot\frac{u}{2t} \tag{10-15a}$$

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}=\frac{\partial^2 C}{\partial u^2}\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)^2+\frac{\partial C}{\partial u}\left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}\right)=\frac{1}{t}\frac{\mathrm{d}^2 C}{\mathrm{d}u^2} \tag{10-15b}$$

将式(10－14)代入式(10－13)，并整理得二阶线性微分方程

$$2D\,\frac{\partial^2 C}{\partial u^2}+u\,\frac{\partial C}{\partial u}=0 \tag{10-16}$$

令$\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}u}=z$，则式(10－15)容易解得

$$C(x,t)=A\int e^{-u^2/4D}\mathrm{d}u+B$$

令 $\beta=u/2\sqrt{D}=x/2\sqrt{Dt}$，上式可写成：

$$C(x,t)=A\int_0^{\beta}e^{-\xi^2}\,\mathrm{d}\xi+B$$

考虑边界条件确定积分常数：

当 $x\rightarrow\infty\Rightarrow\beta\rightarrow 0$、$C(\infty,\ t)=A\,\frac{\sqrt{\pi}}{2}+B=0$

当 $x\rightarrow 0\Rightarrow\beta=0$、$C(0,\ t)=B=C_0$

故得积分常数：

$$A=-C_0\frac{2}{\sqrt{\pi}};\quad B=C_0$$

于是任意时刻 $t$，扩散体系扩散质点浓度分布为：

$$C(x,t)=C_0(1-\frac{2}{\sqrt{\pi}})\int_0^{\beta}\mathrm{e}^{-\xi^2}\,\mathrm{d}\xi \tag{10-17a}$$

引入误差函数的余误差函数概念：$\mathrm{erf}(\beta)=\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^{\beta}\mathrm{e}^{-\xi^2}\,\mathrm{d}\xi$；$\mathrm{erf}c(\beta)=1-\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^{\beta}\mathrm{e}^{-\xi^2}\,\mathrm{d}\xi$

得第一类边界条件下不稳定扩散数学解为：

$$C(x,\ t)=C_0\cdot\mathrm{erf}c(x/2\sqrt{Dt})=C_0[1-\mathrm{erf}(x/2\sqrt{Dt})] \tag{10-17b}$$

因此，在处理实际问题时，利用误差函数表可很方便地得到扩散体系中任何时刻 $t$，任何位置 $x$ 处扩散质点的浓度 $C(x,\ t)$；反之，若从实验中测得 $C(x,\ t)$，便可求得扩散深度 $x$ 与时间 $t$ 的近似关系：

$$x=\mathrm{erf}c^{-1}\left(\frac{C(x,\ t)}{C_0}\right)\cdot\sqrt{Dt}=K\sqrt{Dt} \tag{10-18}$$

由式(10－18)可知，$x$ 与 $t^{1/2}$ 成正比，所以在指定浓度 $C$ 时，增加一倍扩散深度则需延长四倍的扩散时间。这一关系对晶体管或集成电路生产中的控制扩散(结深)有着重要的作用。

不稳定扩散中的第二类边界条件如图 10.6 所示：

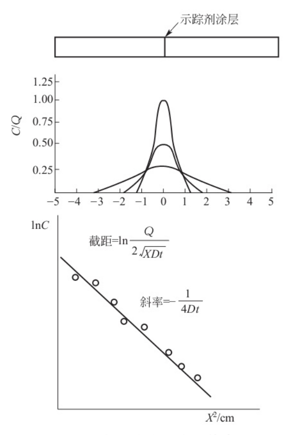



**图 10.6　定量扩散 Q 由晶体表面 ($x=0$)向内部扩散的过程**

当 $t=0$，$|x|>0$　$C(x,0)=0$

而当 $t>0$ 时，扩散到晶体内部的质点总数不变为 Q，即 $\int_{-\infty}^{\infty} C(x)dx = Q$，此时扩散动力学方程(10－8)一维解为：

$$C(x,t)=\frac{Q}{2\sqrt{Dt\pi}}\exp(-x^2/4Dt) \qquad (10-19)$$

这一边界条件下的解常用于扩散系数的测定。将一定量放射性示踪剂涂于固体长棒的一个端面上。测量经历一定的时间后，从表面到不同深度处放射性原子的浓度，便可利用(10－19)式求得扩散系数 $D$，其数据处理步骤如下：

将(10－19)式两边取对数：

$$\ln C(x,t)=\ln\frac{Q}{2\sqrt{\pi Dt}}-x^2/4Dt \qquad (10-20)$$

用 $\ln C(x,t)$-$x^2$ 作图得一直线，其斜率为$-\frac{1}{4Dt}$，截距为 $\ln\frac{Q}{2\sqrt{\pi Dt}}$，由此即可求出扩散系数 $D$。

# 10.2　扩散热力学

## 10.2.1　扩散推动力

扩散动力学方程式是建立在大量扩散质点作无规则布朗运动的统计基础之上，唯象地描述了扩散过程中扩散质点所遵循的基本规律。但是在扩散动力学方程式中并没有明确地指出扩散的推动力是什么，而仅仅表明在扩散体系中出现定向宏观物质流是存在浓度梯度条件下大量扩散质点无规则布朗运动(非质点定向运动)的必然结果。显然，经验告诉人们，即使体系不存在浓度梯度而当扩散质点受到某一力场的作用时也将出现定向物质流。因此浓度梯度显然不能作为扩散推动力的确切表征。根据广泛适用的热力学理论，扩散过程的发生与否将与体系中化学位有根本的关系。物质从高化学位流向低化学位是一普遍规律。因此表征扩散推动力的应是化学位梯度。一切影响扩散的外场(电场、磁场、应力场等)都可统一于化学位梯度之中，且仅当化学位梯度为零时，系统扩散方可达到平衡。下面将以化学位梯度概念建立扩散系数的热力学关系。

设一多组分体系中，$i$ 组分的质点沿 $x$ 方向扩散所受到的力应等于该组分化学位($\mu_i$)在 $x$ 方向上梯度的负值：

$$F_i=-\partial\mu_i/\partial x \qquad (10-21)$$

相应的质点运动平均速度 $V_i$ 正比于作用力 $F_i$：

$$V_i=B_iF_i=-B_i\,\partial\mu_i/\partial x \qquad (10-22)$$

式中，比例系数 $B_i$ 为单位力作用下，组分 $i$ 质点的平均速率或称淌度。显然此时组分量 $i$ 的

扩散通量 $J_i$ 等于单位体积中该组成质点数 $C_i$ 和质点移动平均速度的乘积，即

$$J_i = C_i V_i \tag{10-23}$$

将式(10－22)代入式(10－23)，便可得用化学位梯度概念描述扩散的一般方程式：

$$J_i = C_i B_i \frac{\partial \mu_i}{\partial x} \tag{10-24}$$

若所研究体系不受外场作用，化学位为系统组成活度和温度的函数，则式(10－24)可写成：

$$J_i = C_i B_i \frac{\partial \mu_i}{\partial c_i} \cdot \frac{\partial c_i}{\partial x}$$

将上式与菲克第一定律比较，得扩散系数 $D_i$：

$$D_i = C_i B_i \frac{\partial \mu_i}{\partial c_i} = B_i\ \partial \mu_i / \partial \ln C_i$$

因 $C_i/C = N_i$，$\mathrm{d}\ln C_i = \mathrm{d}\ln N_i$

故有：

$$D_i = B_i \cdot\ \partial \mu_i / \partial \ln N_i \tag{10-25}$$

又因：$\mu_i = \mu_i^0(T,P) + RT\ln a_i = \mu_i^0 + RT(\ln N_i + \ln \gamma_i)$

则

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial \ln N_i} = RT(1 + \partial \ln \gamma_i / \partial \ln N_i) \tag{10-26}$$

将式(10－26)代入式(10－25)得：$D_i = RTB_i(1 + \partial \ln \gamma_i / \partial \ln N_i)$　　(10－27)

上式便是扩散系数的一般热力学关系，式中 $(1 + \partial \ln \gamma_i / \partial \ln N_i)$ 称为扩散系数的热力学因子。对于理想混合体系活度系数 $\gamma_i = 1$，此时 $D_i = D_i^* = RTB_i$，通常称 $D_i$ 和 $D_i^*$ 分别为 $i$ 组元在多元系统中的本征扩散系数和自扩散系数。对于非理想混合体系存在两种情况：①当 $(1 + \partial \ln \gamma_i / \partial \ln N_i) > 0$ 时，$D_i > 0$，称为正常扩散，在这种情况下物质流将由高浓度处流向低浓度处，扩散的结果使溶质趋于均匀化。②当 $(1 + \partial \ln \gamma_i / \partial \ln N_i) < 0$ 时，$D_i < 0$，称为反常扩散或逆扩散。与上述情况相反，扩散结果使溶质偏聚或分相。

### 10.2.2　逆扩散

逆扩散在无机非金属材料领域中也是经常见到的。如固溶体中有序—无序相变、玻璃在旋节区(Spinodal range)分相以及晶界上选择性吸附过程，某些质点通过扩散而富集于晶界上等过程都与质点的逆扩散有关。下面简要介绍几种逆扩散实例。

(1) 玻璃分相。在旋节分解区，由于 $\partial^2 G / \partial c^2 < 0$，产生逆扩散(上坡扩散)，在化学位梯度推动下由浓度低处向浓度高处扩散。

(2) 晶界的内吸附。晶界能量比晶粒内部高，如果溶质原子位于晶界上，可降低体系总能量，它们就会扩散而富集在晶界上，因此溶质在晶界上的浓度就高于在晶粒内的浓度。

(3) 固溶体中发生某些元素的偏聚。在热力学平衡状态下，固溶体的成分从宏观看是均匀的，但微观上溶质的分布往往是不均匀的。溶质在晶体中位置是随机的分布称为无序分布，当同类原子在局部范围内的浓度大大超过其平均浓度时称为偏聚。

# 10.3　扩散机制与扩散系数

## 10.3.1　扩散的布朗运动理论

菲克第一、第二定律定量地描述了质点扩散的宏观行为，在人们认识和掌握扩散规律过程中起了重要的作用；然而，菲克定律仅仅是一种现象的描述，它将除浓度以外的一切影响扩散的因素都包括在扩散系数之中，而又未能赋予其明确的物理意义。

1905 年爱因斯坦(Einstein)在研究大量质点作无规则布朗运动的过程中，首先用统计的方法得到扩散方程，并使宏观扩散系数与扩散质点的微观运动得到联系。现将该理论简述如下：

为简单起见，先考虑质点扩散发生于一维方向上。设在扩散过程中的某一时刻 t 参与扩散的质点浓度分布为 $c(x, t)$，即在时刻 $t$ 位于 $x$ 和 $x+\mathrm{d}x$ 之间(在单位截面之内)的质点数为 $c(x, t)\mathrm{d}x$，由于质点运动的无规性，设扩散质点于 $t$ 时刻位于 $x$ 和 $x+\mathrm{d}x$ 之间的概率为 $f(x, t)\mathrm{d}x$。函数 $f(x, t)$ 称为质点位移的分布函数。显然由于参与扩散的质点总是在一维长棒中，并由于无外场作用，任一质点均有相同的概率向 $(x)$ 或 $(-x)$ 方向扩散，故 $f(x, t)$ 应有如下性质：

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x,t)dx = 1 \quad \text{和} \quad f(x,t) = -f(-x,t) \tag{10-28}$$

扩散经 $\tau$ 时间后，质点的浓度分布将由 $c(x, t)$ 变成 $c(x, t+\tau)$。不难理解，它们之间将由下式得到联系：

$$c(x,t+\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x-x',\tau)c(x',t)\mathrm{d}x' \tag{10-29}$$

令 $\xi=x-x'$，得

$$c(x,t+\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} f(\xi,\tau)c(x-\xi,t)\mathrm{d}\xi \tag{10-30}$$

可以认为当经历时间 $\tau$ 很短时，质点相应的位移量 $\xi$ 也将是一小量，故可将式(10-30)左右两边分别依 $\tau$ 和 $\xi$ 的幂级数展开：

$$c(x, t+\tau)=c(x, t)+\tau\frac{\partial c}{\partial x}+\frac{1}{2}\tau^2\frac{\partial^2 c}{\partial t^2}+\cdots \tag{10-31}$$

$$c(x-\xi, t)=c(x, t)-\xi\frac{\partial c}{\partial x}+\frac{1}{2}\xi^2\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}-\cdots \tag{10-32}$$

代入式(10-30)的右方，求积分，略去高次项并考虑 $f(x, t)$ 的性质见式(10-28)，可得

$$c(x, t+\tau)=c(x, t)+\frac{1}{2}\bar{\xi}^2\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \tag{10-33}$$

式中

$$\bar{\xi}^2 = \int_{-\infty}^{\infty}\xi^2 f(\xi,\tau)\mathrm{d}\xi \tag{10-34}$$

令式(10-34)与式(10-31)相等，并略去式(10-30)中的高次项，则得

$$\frac{\partial c}{\partial t}=\frac{1}{2\tau}\bar{\xi}^2\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

这就是爱因斯坦最初得到的一维扩散方程。不难理解，若质点可同时沿三维方向跃迁，

且具有各向同性，则其相应扩散方程应为：

$$\frac{\partial c}{\partial t}=\frac{1}{6\tau}\overline{\xi}^2\left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 c}{\partial y^2}+\frac{\partial^2 c}{\partial z^2}\right) \tag{10-35}$$

将式(10－35)与式(10－8)比较，可得菲克扩散定律中的扩散系数：

$$D=\overline{\xi}^2/6\tau \tag{10-36}$$

根据式(10－34)，$\overline{\xi}^2$ 为扩散质点在时间 $\tau$ 内位移平方的平均值。对于固态扩散介质，设原子迁移的自由程为 $r$，原子的有效跃迁频率为 $f$，于是有：$\overline{\xi}^2=f\cdot\tau\cdot\overline{r^2}$。将此关系式代入式(10－36)中，便有：

$$D=\overline{\xi}^2/6\tau=\frac{1}{6}f\cdot\overline{r^2} \tag{10-37}$$

由此可见，扩散的布朗运动理论确定了菲克定律中扩散系数的物理含义。在固体介质中，作无规则布朗运动的大量质点的扩散系数决定于质点的有效跃迁频率 $f$ 和迁移自由程 $r$ 平方的乘积。显然，对于不同的晶体结构和不同的扩散机构，质点的有效跃迁频率 $f$ 和迁移自由程 $r$ 将具有不同的数值。因此，扩散系数既是反映扩散介质微观结构，又是反映质点扩散机构的一个物性参数。

### 10.3.2　质点迁移的微观机构

由于构成晶体的每一质点均束缚在三维周期性势阱中，故而固体中质点的迁移方式或称扩散的微观机构将受到晶体结构对称性和周期性的限制。到目前为止已为人们所认识的晶体中原子或离子的迁移机构主要可分为两种：空位机构和间隙机构。

所谓空位机构的原子或离子迁移过程如图 10.7 中(a)所描述的情况，晶格中由于本征热缺陷或杂质离子不等价取代而存在空位，于是空位周围格点上的原子或离子就可能跳入空位，此时空位与跳入空位的原子分别作了相反方向的迁移，因此在晶体结构中，空位的移动意味着结构中原子或离子的相反方向移动。这种以空位迁移作为媒介的质点扩散方式就称为空位机构。无论金属体系或离子化合物体系，空位机构是固体材料中质点扩散的主要机构。在一般情况下离子晶体可由离子半径不同的阴、阳离子构成晶格，而较大离子的扩散多半是通过空位机构进行的。

图 10.7 中(b)则给出了质点通过间隙机构进行扩散的物理图像。在这种情况下，处于间隙位置的质点从一间隙位移入另一邻近间隙位的过程必须引起其周围晶格的变形。与空位机构相比，间隙机构引起的晶格变形大，因此间隙原子相对晶格位上原子尺寸越小、间隙机构越容易发生，反之间隙原子越大，间隙机构越难发生。

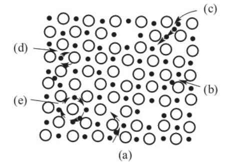


**图 10.7　晶体中质点的扩散机构**

除以上两种扩散机构以外，还存在如图 10.7 中(c)、(d)、(e)所示的扩散方式。(c)称之为亚间隙机构。这种扩散机构所造成的晶格变形程度居于空位机构和间隙机构之间。AgBr 晶体中 $Ag^+$ 和具有萤石结构的 $UO_{2+x}$ 晶体中的 $O^{2-}$ 的扩散属这种机构。此外，(d)、(e)分别称为直接易位和环易位机构。在这些机构中处于对等位置上的两个或两个以上的结点原子同时跳动进行位置交换，由此而发生位移。

### 10.3.3　扩散系数

为了解释固体中原子和缺陷复杂的扩散现象，应用了众多的扩散术语，见表 10－1。

表 10-1　扩散系数的通用符号和名词含义

| 分类 | 名称 | 符号 | 含义 |
| --- | --- | --- | --- |
| 晶体内部原子的扩散 | 无序扩散 | $D_r$ | 不存在化学位梯度时质点的迁移过程 |
| | 自扩散 | $D^*$ | 不存在化学位梯度时原子的迁移过程 |
| | 示踪物扩散 | $D^T$ | 示踪原子在无化学位梯度时的扩散 |
| | 晶格扩散 | $D_v$ | 在晶体内或晶格内部的任何扩散过程 |
| | 本征扩散 | $D^{in}$，$D_a$ | 晶体中热缺陷运动所引起的质点迁移过程 |
| | 互扩散 | $\widetilde{D}$ | 在化学位梯度下的扩散 |
| 区域扩散 | 晶界扩散 | $D_g$ | 沿晶界发生的扩散 |
| | 界面扩散 | $D_b$ | 沿界面发生的扩散 |
| | 表面扩散 | $D_s$ | 沿表面发生的扩散 |
| | 位错扩散 | | 沿位错管的扩散 |
| 缺陷扩散 | 空位扩散 | $D_u$ | 空位跃迁入邻近原子，原子反向迁入空位 |
| | 间隙扩散 | $D_i$ | 间隙原子在点阵间隙中迁移 |
| | 非本征扩散 | $D_{杂}$ | 指非热能引起的扩散，例如由杂质引起的缺陷而进行的扩散 |

虽然在晶体中以不同微观机构进行的质点扩散有不同的扩散系数，但通过爱因斯坦扩散方程式(10-37)$\left(D=\dfrac{1}{6}f\cdot\overline{r^2}\right)$所赋予扩散系数的物理含义，则可建立不同扩散机构与相应扩散系数的关系。

1. 空位扩散和间隙扩散

空位扩散是指晶格内空位跃入邻近原子而原子反向迁入空位。间隙扩散是指晶体内的填隙离子(或原子)沿间隙位置的扩散。一个质点(包括空位、填隙、原子)要成功地迁移，必须具备两个条件：①邻近质点可以与其易位；②质点本身有易位的能量；因此迁移次数 $f$ 正比于一个邻近位置可以与其易位的概率 $p$ 和质点的振动频率 $v$。两个独立过程同时出现的概率是各自几率的乘积，即 $f=p\cdot v$。

通过空位机制原子跳入邻近的空位，实现了第一次跳跃后必须等到一个新的空位移动到它的邻位，才能实现第二次跳动，因此跃迁概率 $p$ 等于该温度下的空位分数。若考虑空位来源于晶体结构中本征热缺陷(例如 Schottkey 缺陷)，则 $N_V=\exp(-\Delta G_f/2RT)$，$\Delta G_f$ 为空位形成能。在空位机构中，$r$ 为空位与邻近结点原子的距离。原子在晶格平衡位置上的振动频率为 $v_0$(约 $10^{13}$/s)。那么，结点原子成功跃迁到空位中的频率 $f$ 应等于原子成功跃过如图 10.2所示能垒 $\Delta G_M$ 的次数和该原子周围出现空位的几率的乘积所决定：

$$f=p\cdot v=N_\nu\cdot\left[A\nu_0\exp\left(-\frac{\Delta G_M}{RT}\right)\right]=A\exp\left(-\frac{\Delta G_f}{2RT}\right)\left[\nu_0\exp\left(-\frac{\Delta G_M}{RT}\right)\right]\tag{10-38}$$

将式(10-38)代入式(10-37)，便得空位机构扩散系数

$$D=\frac{A}{6}\overline{r^2}\nu_0\exp\left(-\frac{\Delta G_M}{RT}\right)\cdot\exp\left(-\frac{\Delta G_f}{2RT}\right)\tag{10-39}$$

因空位来源于本征热缺陷，故该扩散系数称为本征扩散系数或自扩散系数。考虑 $\Delta G=\Delta H-T\Delta S$ 热力学关系以及空位跃迁距离 $r$ 与晶胞参数 $a_0$ 成正比 $r=Ka_0$，式(10－39)可改写成：

$$D=\gamma a_0^2\nu_0\exp\left(\frac{\Delta S_f/2+\Delta S_M}{R}\right)\exp\left(\frac{\Delta H_f/2+\Delta H_M}{RT}\right) \tag{10－40}$$

式中，$\gamma$ 为新引进的常数，$\gamma=\frac{A}{6}K^2$，它因晶体的结构不同而不同，故常称为几何因子。

若扩散以间隙机构进行，由于晶体中间隙原子浓度往往很小，所以实际上间隙原子所有邻近的间隙位都是空着的，因此间隙机构扩散时可供间隙原子跃迁的位置几率可近似地看成为 100%。故依与上述同样的考虑可写出间隙机构扩散系数：

$$D=\gamma a_0^2\nu_0\exp\left(\frac{\Delta S_M}{R}\right)\exp\left(-\frac{\Delta H_M}{RT}\right) \tag{10－41}$$

比较式(10－40)和式(10－41)容易得出它们均具有相同的形式。为方便起见，结构中空位间隙扩散系数统一于如下表达式

$$D=D_0\exp(-Q/RT) \tag{10－42}$$

式中，$D_0$ 为式(10－40)或式(10－41)中非温度显函数项，称为频率因子；$Q$ 称为扩散活化能。显然空位扩散活化能由形成能和空位迁移能两部分组成，而间隙扩散活化能只包括间隙原子迁移能。

由实际晶体材料结构中空位的来源，除热缺陷提供的以外，还往往包括杂质离子固溶所引入的空位。因此，空位机构扩散系数中应考虑晶体结构中总空位浓度 $N_V=N_V'+N_I$，其中 $N_V'$ 和 $N_I$ 分别为本征空位浓度和杂质空位浓度。此时扩散系数应由下式表达：

$$D=\gamma a_0^2\nu_0(N_V'+N_I)\exp(\Delta S_M/R)\cdot\exp(-\Delta H_M/RT) \tag{10－43}$$

在温度足够高的情况下，结构中来自于本征缺陷的空位浓度 $N_V'$ 可远大于 $N_I$，此时扩散为本征缺陷所控制，式(10－43)完全等价于式(10－40)，扩散活化能 $Q$ 和频率因子 $D_0$ 分别等于：

$$\begin{cases}Q=\Delta H_f/2+\Delta H_M\\ D_0=\gamma a_0^2\nu_0\exp\left[\left(\frac{\Delta S_f}{2}+\Delta S_M\right)\Big/R\right]\end{cases}$$

当温度足够低时，结构中本征缺陷提供的空位浓度 $N_V'$ 可远小于 $N_I$，从而式(10－42)变为：

$$D=\gamma a_0^2\nu_0 N_I\exp(\Delta S_M/R)\cdot\exp(-\Delta H_M/RT) \tag{10－44}$$

因扩散受固溶引入的杂质离子的电价和浓度等外界因素所控制，故称之为非本征扩散。相应的 $D$ 则称为非本征扩散系数，此时扩散活化能 $Q$ 与频率因子 $D_0$ 为：

$$\begin{cases}Q=\Delta H_M\\ D_0=\gamma a_0^2\nu_0\exp(\Delta S_M/R)\end{cases}$$

图 10.8 表示了含微量 $CaCl_2$ 的 NaCl 的晶体中，$Na^+$ 的自扩散系数 $D$ 与温度 $T$ 的关系。在高温区活化能较大的应为本征扩散；在低温区活化能较小的则相应于非本征扩散。

Patterson 等人测量了单晶 $Na^+$ 和 $Cl^-$ 离子两者的本征扩散系数并得到了活化能数据，见表 10－2。

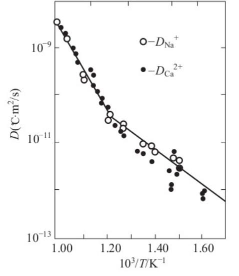



**图 10.8　NaCl 单晶中 $Na^+$ 的自扩散系数**

表 10－2　NaCl 单晶中自扩散活化能

| 离子 | 活化能 $Q$/(kJ/mol) | | |
|---|---|---|---|
| | $\Delta H_M+\Delta H_f/2$ | $\Delta H_M$ | $\Delta H_f$ |
| $Na^+$ | 174 | 74 | 199 |
| $Cl^-$ | 261 | 161 | 199 |

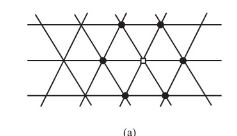
2. 自扩散与示踪原子扩散

一个原子蜿蜒通过仅有该原子组成的晶体的扩散称为自扩散。如原子扩散是通过空位机制实现的，则自扩散激活能由空位形成能和原子迁移能组成，自扩散系数 $D^*$ 可用式(10－42)表示：$D^*=D_0\exp\left[\dfrac{\Delta H_f/2+\Delta H_M}{RT}\right]$。

自扩散系数的值可以用放射性原子即示踪剂来测定，但示踪剂在晶体中的扩散如图 10.9(b)所示。在 $n$ 次迁移后(6→7)，示踪原子的近邻不是等同的。其中 6 位示空位，因而第 $n+1$ 次迁移最可几方向是 7→6，其次方向是 7→1 或 7→5。几率最小的方向是 7→3；因此，由示踪结果计算出的自扩散系数($D^T$)稍低于真正的扩散系数 $D^*$，两者关系为：

$$D^T=fD^* \tag{10－45}$$

式中，$D^*$ 为自扩散系数；$D^T$ 为示踪法计算的自扩散系数；$f$ 为相关系数。



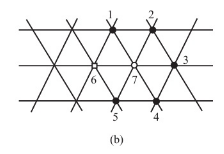




图 10.9　相关系数

• 稳定元素；○—示踪元素；□—空位

表 10－3 列出了一些晶体结构的 $f$ 值。

表 10－3　典型晶体结构中的相关系数

| 结构 | $f$ | 结构 | $f$ |
|---|---|---|---|
| 简单立方 | 0.655 | 六方密堆 | 0.781 |
| 体心立方 | 0.727 | 金刚石 | 0.500 |
| 面心立方 | 0.787 | | |

3. 互扩散

多元系统往往存在着几种离子同时进行扩散。例如 MgO 和 NiO 在高温相互作用时，$Mg^{2+}$ 扩散进入 NiO 晶格。这时的扩散是由 $Mg^{2+}$、$Ni^{2+}$ 两种阳离子同时在固定的氧基质中进行。如果用菲克定律和其扩散通量 $J$ 表达时，该式中扩散系数不能用 $Mg^{2+}$ 和 $Ni^{2+}$ 的自扩散系数。这类扩散是处于化学位梯度下进行的，必须用互扩散系数(化学扩散系数)进行计算。达肯(Darken)方程式描述了这种类型的扩散。

$$\widetilde{D}=[N_2D_1^*+N_1D_2^*]\cdot\left(1+\frac{\partial\ln\gamma_1}{\partial\ln N_1}\right)=N_2D_1+N_1D_2 \tag{10－46}$$

式中，$\widetilde{D}$ 为互扩散系数；$D_1^*$、$D_2^*$ 为扩散物质 1、2 的自扩散系数；$D_1$、$D_2$ 为扩散物质 1、2 的本征扩散系数；$N_1$、$N_2$ 为扩散物质 1、2 的摩尔分数；$r_1$ 为扩散物质 1 的活度系数。如果是理想体系 $\gamma_1=1$，则 $\widetilde{D}=N_2D_1^*+N_1D_2^*$。

式(10-46)概括了一定浓度的二元系统中的五个扩散系数 $\widetilde{D}$、$D_1$、$D_2$、$D_1^*$、$D_2^*$ 之间的关系。通常在扩散计算中均采用 $\widetilde{D}$，有时也简单称其为扩散系数。在二元系统中，对二组元分别测定它们的自扩散系数(如用示踪原子测定即为 $D^T$)，二组元的 $D^*$ 值是不相同的，并随成分而变化。

## 10.4 固体中的扩散

### 10.4.1 各种晶格类型中原子的扩散

1. 金属中的扩散

金属中扩散的基本步骤是金属原子从一个平衡位置转移到另一个平衡位置，也就说，通过原子在整体材料中的移动而发生质量迁移。在自扩散的情况下，没有净的质量迁移，而是原子以一种无规则状态在整个晶体中移动，在互扩散中几乎都发生质量迁移，从而减少成分上的差异。已经提出了各种关于自扩散和互扩散的原子机制，从能量角度看，最有利的过程是一个原子与其相邻的空位互相交换位置，实验证明这种过程在大多数金属中都占优势。在溶质原子比溶剂原子小到一定程度的合金中，溶质原子占据了间隙的位置。由于与间隙原子相邻的未被占据的间隙数目通常是很多的，所以扩散的激活能仅仅与原子的移动有关，故间隙溶质原子在金属中的扩散比置换溶质原子的扩散要快得多。实验表明，金属和合金自扩散的激活能随熔点升高而增加，这说明原子间的结合能强烈地影响扩散进行的速率。

2. 离子固体和共价键固体中的扩散

大多数固体中的扩散是按空位机制进行的，但是在某些开放的晶体结构中，如在萤石($CaF_2$)和 $UO_2$ 中，阴离子却是按间隙机制进行扩散的。在离子型材料中，影响扩散的缺陷来自两方面：①本征点缺陷，如热缺陷，其数量取决于温度；②掺杂点缺陷，它来源于价数与溶剂离子不同的杂质离子。在测量离子晶体的扩散系数与温度的关系曲线时，由于这两种缺陷扩散激活能的差异而使曲线出现断裂或弯折，这种断裂或弯折相当于从受杂质控制的扩散到本征扩散的变化。图 10.10 为含痕量杂质 $Ca^{2+}$ 的 KCl 中扩散系数与温度关系。由于离子晶体中离子扩散激活能较高(表 10-4 列出了某些离子晶体中扩散激活能)，以致只有在很高温度时点缺陷浓度才足以引起明显的扩散。在低温时，少量杂质能大大加速扩散。在一些氧化物晶体中，由于扩散激活能更高，往往在测量温度范围内观察不到曲线的断裂或弯折。

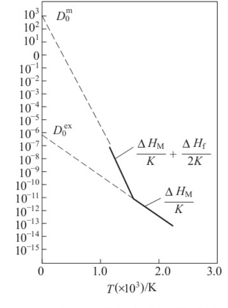


图 10.10 KCl 扩散与温度关系

共价键晶体大多数都具有比较开放的晶体结构(因方向

键所致)，它比金属和离子型固体具有较大的间隙位置。但自扩散和互扩散仍以空位机制为主。例如，在金刚石立方结构中间隙位置的体积与原子位置的体积大体相同。然而从能量的角度看，间隙扩散是不利的，因为方向性成键轨道的共价键的几何关系得不到满足。正是方向性键合使共价键固体的自扩散激活能通常高于熔点相近金属的激活能。

**表 10-4　某些离子材料中扩散激活能**

| 扩散离子 | 激活能/(kJ/mol) | 扩散离子 | 激活能/(kJ/mol) |
|---|---|---|---|
| $Fe^{2+}$ 在 FeO 中 | 96.2 | $Mg^{2+}$ 在 MgO 中 | 347.1 |
| $O^{2-}$ 在 $UO_2$ 中 | 150.5 | $Ca^{2+}$ 在 CaO 中 | 322.0 |
| $U^{4+}$ 在 $UO_2$ 中 | 317.8 | $Al^{3+}$ 在 $Al_2O_3$ 中 | 476.7 |
| $Co^{2+}$ 在 CoO 中 | 104.5 | $Be^{2+}$ 在 BeO 中 | 276.0 |
| $Fe^{3+}$ 在 $Fe_3O_4$ 中 | 200.7 | $Ti^{4+}$ 在 $TiO_2$ 中 | 250.9 |
| $Cr^{3+}$ 在 $NiCr_2O_4$ 中 | 317.8 | $Zr^{4+}$ 在 $ZrO_2$ 中 | 309.4 |
| $Ni^{2+}$ 在 $NiCr_2O_4$ 中 | 271.8 | $O^{2-}$ 在 $ZrO_2$ 中 | 188.2 |
| $O^{2-}$ 在 $NiCr_2O_4$ 中 | 225.8 | | |

### 10.4.2　非化学计量氧化物中的扩散

除掺杂点缺陷引起非本征扩散外，非本征扩散亦发生于一些非化学计量氧化物晶体材料中，特别是过渡金属元素氧化物。例如 FeO、NiO、CoO 或 MnO 等，在这些氧化物晶体中，金属离子的价态常因环境中的气氛变化而改变，从而在结构中出现阳离子空位或阴离子空位并导致扩散系数明显地依赖于环境中的气氛。在这类氧化物中典型的非化学计量空位形成可分成如下两类情况。

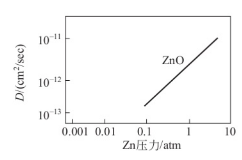



**图 10.11　气氛对 ZnO 中扩散系数的影响**

1. 填隙离子扩散

当在还原气氛中加热氧化锌时，会形成填隙锌离子。锌蒸气与填隙锌离子及过剩电子保持以下平衡关系：$Zn_{(g)}=Zn_i+e'$

间隙锌蒸气浓度和锌蒸气压有关：$C_{Zni}=[Zn_i]\approx P_{Zn}^{1/2}$

锌离子扩散通过间隙机制进行，因此扩散系数随 $P_{Zn}$ 而增加(图 10.11)。与 Zn 填隙类似的还有在非化学计量的 $UO_2$ 中出现氧的间隙扩散。

2. 空位扩散——缺金属离子型

在许多非化学计量氧化物，特别是过渡金属氧化物，例如 FeO、NiO、MnO、CoO 等，因为有变价阳离子，所以阳离子空位浓度较大：

$$2M_M+\frac{1}{2}O^2(g)=Oo+V_M''+2M_M^{\cdot} \qquad (10-47)$$

平衡常数 $K_o$ 由反应自由能 $\Delta G_0$ 控制。根据方程可以写出平衡常数 $K_o$。

$$K_o=\frac{[V_M''][M_M^{\cdot}]^2}{P_{O_2}^{1/2}}=\exp(-\Delta G_0/RT)$$

考虑平衡时 $[M_M^{\cdot}]=2[V_M'']$，因此

$$[V_M'']=\left(\frac{1}{4}\right)^{\frac{1}{3}}\cdot P_{O_2}^{\frac{1}{6}}\exp(-\Delta G_0/3RT) \tag{10-48}$$

将式(10-48)代入式(10-43)中空位浓度项，则得非化学计量空位浓度对金属离子空位扩散系数的贡献：

$$\begin{aligned}D_M&=\gamma\lambda^2\nu_0\left(\frac{1}{4}\right)^{\frac{1}{3}}P_{O_2}^{\frac{1}{6}}\exp\left(\frac{\Delta S_0}{3R}+\frac{\Delta S_M}{R}\right)\cdot\exp\left[-\left(\frac{\Delta H_0}{3RT}+\frac{\Delta H_M}{RT}\right)\right]\\&=D_0P_{O_2}^{\frac{1}{6}}\exp\left[-\left(\frac{\Delta H_0}{3RT}+\frac{\Delta H_M}{RT}\right)\right]\end{aligned} \tag{10-49}$$

若温度不变，根据式(10-49)用 $\log D_M$ 与 $\log P_{O_2}$ 作图 10.12，所得直线斜率为 1/6。若 $P_{O_2}$ 不变，则 $\log D_M-1/T$ 曲线上出现转折，低温阶段由氧溶解产生的阳离子空位扩散，高温阶段为阳离子本征扩散。图 10.13 是实验测得氧分压对 CoO 中缺陷浓度和钴示踪物扩散率的影响。图中 Co 离子的空位扩散系数与氧分压的 1/6 次方成比例。因而理论分析与实验结果是一致的。

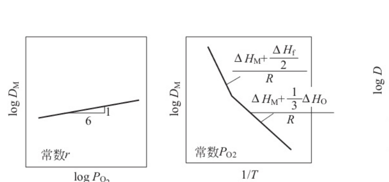



**图 10.12 扩散系数随温度和氧压力变化示意图**

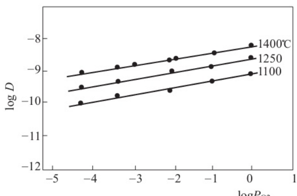



**图 10.13 氧分压对 CoO 中缺陷浓度和钴示踪物扩散率的影响**

3. 空位扩散——缺阴离子型

以 $ZrO_2$ 为例，高温下会产生阴离子空位的结构缺陷，其缺陷反应如下：

$$O_o=\frac{1}{2}O_2(g)+V_o''+2e'$$

由 $2[V_o'']=[e']$，根据缺陷平衡，反应平衡常数：

$$K=P_{O_2}^{\frac{1}{2}}\ [V_O'']\ [e']^2=P_{O_2}^{\frac{1}{2}}\ [V_o'']\ 4\ [V_o'']^2=\exp(-\Delta G_f/RT) \tag{10-50}$$

式中，$\Delta G_f$为氧空位形成自由焓，所以

$$[V_o'']=\left(\frac{1}{4}\right)^{\frac{1}{3}}P_{O_2}^{-\frac{1}{6}}\exp(-\Delta G_f/3RT) \tag{10-51}$$

于是非化学计量空位对氧离子的空位扩散系数贡献为：

$$\begin{aligned}D_M&=\gamma\lambda^2\nu_0\left(\frac{1}{4}\right)^{\frac{1}{3}}P_{O_2}^{-\frac{1}{6}}\exp\left(\frac{\Delta S_f/3+\Delta S_M}{R}\right)\cdot\exp\left[-\left(\frac{\Delta H_f/3+\Delta H_M}{RT}\right)\right]\\&=D_0P_{O_2}^{-\frac{1}{6}}\exp\left[-\left(\frac{\Delta H_f/3+\Delta H_M}{RT}\right)\right]\end{aligned} \tag{10-52}$$

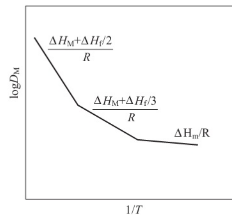



**图 10.14　在缺氧的氧化物中，扩散系数与温度关系示意图**

图 10.14 示意地表示压力和温度的影响。图中显示出 $\log D_o$- 1/T 曲线上有两个转折，这表明随温度升高，扩散机制有三种变化：①低温区，此时氧空位浓度由杂质控制。例如 $ZrO_2$ 中添加 CaO 时，$[V_O'']=[Ca_{Zr}'']$。式(10-52)中$[V_O'']$用$[Ca_{Zr}'']$代入；②中温区，由于氧溶解度随温度而变化(非化学计量)，此时扩散系数与温度关系服从式(10-52)；③高温区，氧离子本征扩散。

### 10.4.3　晶界、界面和表面扩散

多晶体中的扩散除了在晶粒的点阵内部进行外，还会沿着晶粒界面及表面发生。由于处在晶体表面、晶界和位错处的原子位能总高于正常晶格内的原子，因而这些区域内原子迁移率比晶格内原子迁移率高，而扩散激活能低。如用 $D_v$、$D_s$、$D_g$ 分别代表晶格、表面、晶界扩散系数，一般规律为 $D_b:D_g:D_s=10^{-7}:10^{-10}:10^{-14}$。

$Q_s\approx0.5Q_v$(Q 为扩散激活能)

$Q_g\approx0.6\sim0.7Q_b$

因此晶界、表面、界面和位错处往往成为原子扩散的快速通道，称这三种扩散为短路扩散。温度较低时，短路扩散起主要作用；温度较高时，点阵内部扩散起主要作用。温度较低且一定时，晶粒越细扩散系数越大，这是短路扩散在起作用。

对于间隙固溶体，由于溶质原子尺寸较小，扩散相对地较易，因而短路扩散激活能与点阵扩散激活能差别不大。一般来说，表面扩散系数最大，其次是晶界扩散系数，而点阵扩散的体扩散系数最小，如图 10.15 所示。

(1) 表面扩散。表面扩散在催化、腐蚀与氧化、粉末烧结、气相沉积、晶体生长、核燃料中的气泡迁移等方面均起重要作用。

(2) 晶界扩散。通常采用示踪原子法观测晶界扩散现象。在试样表面涂以溶质或溶剂金属的放射性同位素的示踪原子，加热到一定温度并保温一定的时间。示踪原子由试样表面向晶粒与晶界内扩散，由于示踪原子沿晶界的扩散速度快于点阵扩散，因此示踪原子在晶界的浓度会高于在晶粒内的，与此同时，沿晶界扩散的示踪原子又由晶界向其两侧的晶粒扩散，结果形成图 10.16所示的浓度分布，其中等浓度线在晶界上比晶粒内部的深度大得多。

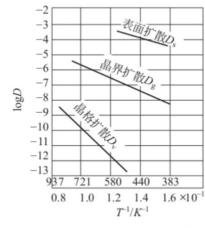



**图 10.15　不同方式扩散时扩散系数与温度的关系**

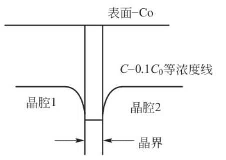



**图 10.16　晶内和晶界上示踪原子的浓度分布**

晶界扩散具有结构敏感特性，在一定温度下，晶粒越小，晶界扩散越显著；晶界扩散与晶粒位相、晶界结构有关；晶界上杂质的偏析或淀析对晶界扩散均有影响。

(3) 过饱和空位及位错的影响。高温急冷或经高能粒子辐射会在试样中产生过饱和空位。这些空位在运动中可能消失，也可能结合成"空位-溶质原子对"。空位-溶质原子对的迁移率比单个空位更大，因此对较低温度下的扩散起很大作用，使扩散速率显著提高。

位错对扩散也有明显的影响。刃型位错的攀移要通过多余半原子面上的原子扩散来进行；在刃型位错应力场的作用下，溶质原子常常被吸引扩散到位错线的周围形成科垂耳气团；刃型位错线可看成是一条孔道，故原子的扩散可以通过刃型位错线较快地进行。理论计算沿刃型位错线的扩散激活能还不到完整晶体中扩散的一半，因此这种扩散也是短路扩散的一种。

还有许多其他因素会影响扩散，如外界压力、形变量大小及参与应力等。另外，温度梯度、应力梯度、电场梯度等都会影响扩散。

### 10.4.4 玻璃中的扩散

玻璃中的物质扩散可大致分为以下四种类型。

(1) 原子或分子的扩散。稀有气体 He、Ne、Ar 等在硅酸盐玻璃中的扩散；$N_2$、$O_2$、$SO_2$、$CO_2$ 等气体分子在熔体玻璃中的扩散；Ag、Au 等金属以原子状态在固体玻璃中的扩散。这些分子或原子的扩散，在 $SiO_2$ 玻璃中最容易进行，随着 $SiO_2$ 中其他网络外体氧化物的加入，扩散速度开始降低。

气体在简单硅酸盐玻璃中的扩散是最简单的玻璃中扩散的实例。扩散的衡量是用渗透率表示而不用扩散系数，两者之间关系为：$K=DS$，式中 $K$ 为渗透率，即当玻璃厚度为 1cm，两面压差为 1 大气压时，每秒通过单位面积玻璃的标准状态的气体体积；$S$ 为溶解度，即在外部气体压力为一个大气压下，溶解在单位体积玻璃内的标准状态的气体体积。溶解度随着温度而增加，渗透率也与温度成指数关系。

各种玻璃渗透率的差异，作为一级近似，可以用网络变性离子能堵塞玻璃中的孔隙来说明。因此随着网络形成体浓度的增加，渗透率也将随之增加。气体分子尺寸越大，扩散激活能越高。

(2) 一价离子的扩散。主要是玻璃中碱金属离子的扩散以及 $H^+$、$Tl^+$、$Ag^+$、$Cu^+$ 等其他一价离子在硅酸盐玻璃中的扩散。玻璃的电学性质、化学性质、热学性质几乎都是由碱金属离子的扩散状态决定的。一价离子易于迁移，在玻璃中的扩散速度最快，也是扩散理论研究的主要对象。

(3) 碱土金属、过渡金属等二价离子的扩散。这些离子在玻璃中的扩散速度很慢。

(4) 氧离子及其他高价离子(如 $Al^{3+}$、$Si^{4+}$、$B^{3+}$ 等)的扩散。在硅酸盐玻璃中，硅原子与邻近氧原子的结合非常牢固，因而即使在高温下，它们的扩散系数也是小的。在这种情况下，实际上移动的是单元，硅酸盐网络中有一些相当大的孔洞，因而像氢和氦那样的小原子可以很容易地渗透通过玻璃。此外，这类原子对于玻璃有明显的穿透性，并且指出了玻璃在某些高真空应用中的局限性。钠和钾离子由于其尺寸较小，也比较容易扩散穿过玻璃。但是，它们的扩散速率明显地低于氢和氦，因为阳离子受到 Si－O 网络中原子的周围静电吸引。尽管如此，这种相互作用要比硅原子所受到相互作用的约束小得多。

## 10.5 影响扩散的因素

对于各种固体材料而言，扩散问题远比上面所讨论的要复杂得多。材料的组成、结构与键性以及除点缺陷以外的各种晶粒内部的位错、多晶材料内部的晶界以及晶体的表面等各种材料结构缺陷都将对扩散产生不可忽视的影响。

### 10.5.1 晶体组成的复杂性

在大多数实际固体材料中，往往具有多种化学成分。因而一般情况下整个扩散并不局限于某一种原子或离子的迁移，而可能是两种或两种以上的原子或离子同时参与的集体行为，所以实测得到的相应扩散系数已不再是自扩散系数(一种原子或离子通过由该种原子或离子所构成的晶体中的扩散)而应是互扩散系数。互扩散系统不仅要考虑每一种扩散组成与扩散介质的相互作用；同时要考虑各种扩散组分本身彼此间的相互作用。对于多元合金或有机溶液体系，尽管每一扩散组成具有不同的自扩散系数 $D_i$，但它们均具有相同的互扩散系数 $D$，并且各扩散系数间将通过所谓的 Darken 方程式式(10－46)得到联系。此式已在金属材料的扩散实验中得到了证实，但对于离子化合物的固溶体，上式不能直接用于描述离子的互扩散过程，而应进一步考虑体系电中性等复杂因素。

### 10.5.2 化学键的影响

不同的固体材料其构成晶体的化学键性质不同，因而扩散系数也就不同。尽管在金属键、离子键或共价键材料中，空位扩散机构始终是晶粒内部质点迁移的主导方式，且因空位扩散活化能由空位形成能 $\Delta H_f$ 和原子迁移能 $\Delta H_m$ 构成，故激活能常随材料熔点升高而增加。但当间隙原子比格点原子小得多或晶格结构比较开放时，间隙机构将占优势。例如氢、碳、氮、氧等原子在多数金属材料中依间隙机构扩散。又如在萤石 $CaF_2$ 结构中的 $F^-$ 和 $UO_2$ 中的 $O^{2-}$ 也依间隙机构进行迁移；而且在这种情况下原子迁移的活化能与材料的熔点无明显关系。

在共价键晶体中，由于成键的方向性和饱和性，它较金属和离子型晶体是较开放的晶体结构。但正因为成键方向性的限制，间隙扩散不利于体系能量的降低，而且表现出自扩散活化能通常高于熔点相近金属的活化能。例如，虽然 Ag 和 Ge 的熔点仅相差几度，但 Ge 的自扩散活化能为 289kJ/mol，而 Ag 的活化能却只有 184kJ/mol。显然共价键的方向性和饱和性对空位的迁移是有强烈影响的。

### 10.5.3 结构缺陷的影响

多晶材料由不同取向的晶粒相结合而构成，因此晶粒与晶粒之间存在原子排列非常紊乱、结构非常开放的晶界区域。实验表明在金属材料、离子晶体中，原子或离子在晶界上的扩散远比在晶粒内部扩散来得快。在某些氧化物中晶体材料中，晶界对离子的扩散有选择性的增强作用，如在 $Fe_2O_3$、CoO、$SrTiO_3$ 材料中晶界或位错有增强 $O^{2-}$ 离子的扩散作用，而在 BeO、$UO_2$、$Cu_2O$ 和 $(ZrCa)O_2$ 等材料中则无此效应。这种晶界对离子扩散的选择性增强作用是和晶界区域内电荷分布密切相关的。

除晶界以外，晶粒内部存在的各种位错也往往是原子容易移动的途径。结构中位错密度越高，位错对原子(或离子)扩散的贡献越大。

### 10.5.4 温度的影响

在固体中原子或离子的迁移实质是一个热激活过程，因此，温度对于扩散的影响具有特别重要的意义。一般而言，扩散系数与温度的依赖关系服从式：$D=D_0\exp(-Q/RT)$。

扩散活化能 $Q$ 值越大，说明温度对扩散系数的影响越敏感。图 10.17 为一些常见氧化物中参与构成氧化物的阳离子或阴离子的扩散系数随温度的变化关系。应该指出，对于大多数实用晶体材料，由于其或多或少地含有一定量的杂质以及具有一定的热历史，因而温度对其扩散系数的影响往往不完全是 $\ln D-1/T$ 间均呈直线关系，而可能出现曲线或在不同温度区间出现不同斜率的直线段。显然，这一差别主要是由于活化能随温度变化所引起的。

温度和热过程对扩散影响的另一种方式是通过改变物质结构来达成的。例如在硅酸盐玻璃中网络变性离子 $Na^+$、$K^+$、$Ca^{2+}$ 等在玻璃中的扩散系数随玻璃的热历史有明显差别。在急冷的玻璃中扩散系数一般高于同组成充分退火的玻璃中的扩散系数。两者可相差一个数量级或更多。这可能与玻璃中网络结构疏密程度有关。图 10.18 给出硅酸盐玻璃中 $Na^+$ 的扩散系数随温度升高而变化的规律，中间的转折应与玻璃在反常区间结构变化相关。对于晶体材料，温度和热历史对扩散也可以引起类似的影响，如晶体从高温急冷时，高温时所出现的高浓度 Schottky 空位将在低温下保留下来，并在较低温度范围内显示出本征扩散。

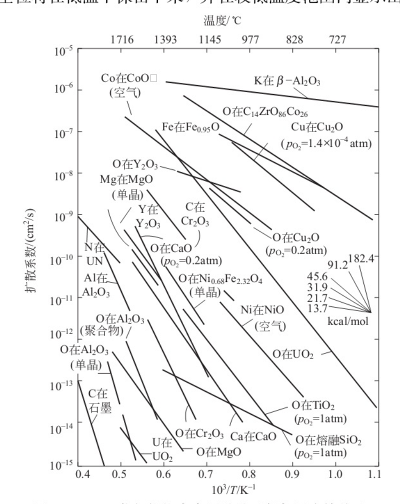



**图 10.17 一些氧化物中离子扩散系数与温度的关系**

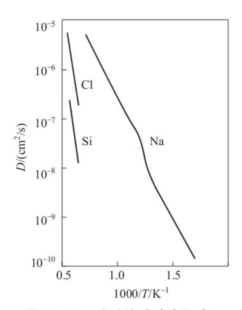



**图 10.18 硅酸盐玻璃中阳离子的扩散系数**

### 10.5.5 杂质的影响

利用杂质对扩散的影响是人们改善扩散的主要途径。一般而言，高价阳离子的引入可造成




晶格中出现阳离子空位并产生晶格畸变，从而使阳离子扩散系数增大；且当杂质含量增加，非本征扩散与本征扩散温度转折点升高，这表明在较高温度时杂质扩散仍超过本征扩散。然而，必须注意的是，若所引入的杂质与扩散介质形成化合物，或发生淀析则将导致扩散活化能升高，使扩散速率下降；反之当杂质原子与结构中部分空位发生缔合，往往会使结构中总空位浓度增加而有利于扩散。如 KCl 中引入 $CaCl_2$，倘若结构中 $Ca_K^{\cdot}$ 和部分 $V_K'$ 之间发生缔合，则总的空位浓度 $[V_K']$ 应为：$[V_K']\Sigma = [V_K'] + (Ca_K^{\cdot}V_K')$

总之，杂质对扩散的影响，必须考虑晶体结构、缺陷缔合、晶格畸变等众多因素，情况较为复杂。




**玻璃的化学强化**

玻璃是典型的脆性材料，抗拉强度低，表面与内部存在缺陷，在外力与环境介质作用下极易发生裂纹扩展，在应用上受到很大限制。随着玻璃的应用范围越来越广泛，对玻璃的强度要求也越来越高。如何提高玻璃的实际使用强度就成为当前迫待解决的问题。

玻璃的强度决定于表面微裂纹的存在和小裂纹的受力扩展，一般裂纹尺寸在 10μm 以内对强度影响不大。提高玻璃强度进行增强的出发点是：允许表面微裂纹的存在，但不允许表面微裂纹受力扩展，即表面压应力增强法。该方法是受到玻璃抗压强度比抗拉强度高 1 ～2 个数量级的启发，玻璃在张应力下更容易破坏，只要使玻璃表面呈现预压应力状态，就可以阻止表面微裂纹受力扩展，从而达到提高玻璃强度的目的。在玻璃表面预制压应力层的方法有物理增强法、化学增强法和综合增强法。物理增强法对玻璃的厚度和形状有一定的要求，还存在钢化过程中玻璃变形的问题，无法在光学质量要求较高的领域内应用。

利用化学方法在玻璃表面预制压应力层的方法称为化学增强法，又称离子交换增强法。硅酸盐玻璃是由 Si-O 四面体构成网络，而 $R^+$、$R^{2+}$ 等网络外离子统计地分布在网络中。由于作用键强不同，高电价正离子的移动性很小，一价碱金属离子的迁移率最大。因此玻璃表面的碱离子容易被侵蚀、溶析，产生表面脱碱现象。玻璃离子交换通常是把玻璃浸渍于熔盐中使玻璃中的碱金属离子与熔盐中的一价正离子借助于自扩散而相互置换的过程。可见离子交换本质上仍是一个扩散过程。

化学增强法是 1960 年由 Research Corporation 最早申请了英国专利。其基本原理是：利用离子扩散的机理来改变玻璃的表面组成，在一定的温度下把玻璃浸入到高温熔盐中，玻璃中的碱金属离子与熔盐中的碱金属离子因扩散而发生相互交换，产生“挤塞”现象，使玻璃表面形成压应力层，从而提高玻璃的强度。最简单和常见的有表面脱碱，使表面形成较低膨胀系数的富硅氧层。此外也可以用不同半径的一价正离子置换玻璃表面的较小的碱金属离子。

$$(A^+)_{玻璃} + (B^+)_{熔盐} = (B^+)_{玻璃} + (A^+)_{熔盐}$$

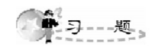
离子交换增强技术分高温型和低温型两种。前者是在玻璃的应变点温度 $T_g$ 温度以上，后者是在 $T_g$ 温度以下进行的。生产上一般采用低温型离子交换进行增强。即在低于 $T_g$ 温度下使玻璃与含有半径比玻璃中碱金属离子微大的一价金属熔盐进行离子交换。由于两种离子的体积差异使玻璃表面层产生压应力，并在冷却后残留于玻璃中。显然玻璃表层的压应力，与进入表面层的大半径离子的数量成正比例。但与此同时，产生的应力在接近于 $T_g$ 温度时将发生松弛。

以普通钠钙硅酸盐玻璃，在硝酸钾熔盐中的离子交换为例。设操作温度 $T=450℃$，扩散系数 $D=0.1\mu m^2/min$。为简化起见，忽略相互扩散的影响，则按式(10－18)关系计算出经不同时间交换后，扩散渗入玻璃表层的 $K^+$ 离子，沿厚度方向的浓度分布类似于图 10.5 所示。

离子交换增强玻璃的特点是强度高，应力均匀，稳定性好，无自爆现象，可切裁加工，不变形，不产生光畸变，适用于形状复杂、厚度较小的玻璃制品的增强。到目前为止，是强化 3mm 以下异形薄玻璃的唯一有效的方法。

## 本章小结

本章主要介绍固态扩散的宏观规律及其动力学、扩散的微观机构及扩散系数，通过宏观—微观—宏观的渐进循环，认识扩散现象及本质，总结出影响扩散的微观和宏观因素，最终达到对基本动力学过程——扩散的控制与有效利用。




10.1 名词解释：无序扩散和晶格扩散；本征扩散和非本征扩散；自扩散和互扩散；稳定扩散和不稳定扩散；表面扩散；扩散活化能；空位扩散和间隙扩散；

10.2 欲使 $Mg^{2+}$ 在 MgO 的阳离子扩散直到 MgO 熔点(2800℃)都是非本征扩散，要求三价杂质离子有什么样的浓度？试对你在计算中所做的各种特性值的估计做充分说明(已知 MgO 肖特基缺陷形成能为 6eV)。

10.3 试根据图 10.17 查取：

① CaO 在 1145℃和 1650℃的扩散系数值；

② $Al_2O_3$ 在 1393℃和 1716℃的扩散系数值；并计算 CaO 和 $Al_2O_3$ 中 $Ca^{2+}$ 和 $Al^{3+}$ 扩散激活能和 $D_0$ 值。

10.4 试从扩散介质的结构、性质、晶粒尺寸、扩散物浓度、杂质等方面分析影响扩散的因素。

10.5 已知铝往单晶硅中扩散时 $Q=305.432kJ/mol$，$D_0=1.55cm^2/s$。求当温度为多少时，其扩散系数为 $1\times10^{-10}cm^2/s$?

10.6 根据 ZnS 烧结的数据测定了扩散系数。在 450℃和 563℃时，分别测得扩散系数为 $10\times10^{-4}cm^2/s$ 和 $3\times10^{-4}cm^2/s$。(1)确定激活能 $Q$ 和 $D_0$；(2)根据你对结构的了解，请从运动的观点和缺陷的产生来推断激活能的含义；(3)根据 ZnS 和 ZnO 相互类似，预测 $D$ 随硫的分压而变化的关系。

10.7 试讨论从室温到熔融温度范围内，氯化锌添加剂($10^{-4}$ mol%)对 NaCl 单晶中所有离子(Zn、Na 和 Cl)的扩散能力的影响。

10.8 ①试推测在贫铁的 $Fe_3O_4$ 中铁离子的扩散系数与氧分压的关系。②推测在铁过剩的 $Fe_2O_3$ 中氧分压与氧扩散的关系。

10.9 已知 CaO 的肖特基缺陷生成能是 6eV，欲使 $Ca^{2+}$ 在 CaO 中的扩散直至 CaO 的

熔点(2600℃)都是非本征扩散，要求三价杂质离子的浓度是多少？

10.10 在氧化物 MO 中掺入微量 $R_2O$ 后，$M^{2+}$ 的扩散增强，试问 $M^{2+}$ 通过何种缺陷发生扩散？要抑制 $M^{2+}$ 扩散应采取什么措施？为什么？

10.11 试分析在具有肖特基缺陷的晶体中的阴离子扩散系数小于阳离子扩散系数的原因。

10.12 以空位机制进行扩散时，原子每次跳动一次就相当于空位反向跳动一次，并未形成新的空位，而扩散活化能中却包含空位形成能，此说法正确吗？请给出说明。

10.13 如果有一种给定的氧化物，你应安排何种实验来确定：① 在给定的温度范围内，扩散速率是由本征机制还是由非本征机制产生的？② 在给定的多晶氧化物试样中，扩散是沿晶界还是通过晶格进行的？

10.14 实验测量并计算得 $Zn^{2+}$ 和 $Cr^{3+}$ 在尖晶石 $ZnCr_2O_4$ 中自扩散系数与温度依赖关系可以由下列方程表示：$D_{Zn\text{-}ZnCr_2O_4}=60\exp\left(-\dfrac{357732}{RT}\right)cm^2/s$；$D_{Cr\text{-}ZnCr_2O_4}=8.5\exp\left(-\dfrac{338904}{RT}\right)cm^2/s$

试求在 1403K 时 $Zn^{2+}$ 和 $Cr^{2+}$ 在 $ZnCr_2O_4$ 中的扩散系数。若将薄铂箔细条涂在两种氧化物 ZnO 和 $Cr_2O_3$ 的分界面上，然后这些压制的样品经受扩散退火。标记细条做得十分狭窄，不妨碍离子从一种氧化物到另一种氧化物中的扩散过程。请根据计算所得数据判断，铂条往哪一方向移动？

10.15 由 MgO 和 $Fe_2O_3$ 制取 $MgFe_3O_4$ 时，预先在界面上置入标志物，然后进行反应。① 若反应是由 $Mg^{2+}$ 和 $Fe^{3+}$ 的互扩散进行的，标志物的位置如何移动？②当只有 $Fe^{3+}$ 和 $O^{2-}$ 共同向 MgO 中扩散时，情况又如何？③在存在氧化还原反应的情况下，$Mg^{2+}$ 和 $Fe^{2+}$ 互扩散时，标志物又将如何移动？

10.16 比较 $Na^+$ 在组成相同的退火玻璃和淬火玻璃中扩散系数的大小，并说明原因。

10.17 MgO、FeO、CoO 同属 NaCl 型结构，$Mg^{2+}$、$Fe^{2+}$、$Co^{2+}$ 在 MgO、CoO、FeO 中扩散活化能分别为 348kJ/mol、105kJ/mol 和 96kJ/mol，说明差别原因。

10.18 压力能影响一些由扩散控制的过程，列举几个自扩散受压力影响的过程。如果增加压力，对空位扩散和间隙扩散来说，扩散系数会如何变化？

10.19 指出下列概念中的错误

① 如果固体中不存在扩散流，则说明原子没有扩散；

② 因固体原子每次跳动方向是随机的，所以在任何情况下扩散流量为零；

③ 晶界上原子排列是混乱，不存在空位，所以空位机制扩散的原子在晶界处无法扩散；

④ 间隙固溶体中的溶质浓度较高，则溶质所占据的间隙越多供扩散的空余间隙越少，即 $Z$ 值越小，越容易导致扩散系数的降低。

10.20 在制造硅半导体器件中，常使硼扩散到硅单晶中，若在 1600K 下，保持硼在硅单晶表面的浓度恒定(恒定源半无限扩散)，要求距表面 0.01cm 深度处硼的浓度是表面浓度的一半，问需要多长时间？$\left(已知\ D=8\times10^{-12}cm^2/s；当\ erf=\dfrac{x}{2\sqrt{Dt}}=0.5\ 时，\dfrac{x}{2\sqrt{Dt}}\approx0.5\right)$

10.21 在某种材料中，某种离子的晶界扩散系数与体积扩散系数分别为

$D_{gb}=2.00\times10^{-10}\exp(-19300/RT)cm^2/s$ 和 $D_v=1.00\times10^{-4}\exp(-38200/RT)cm^2/s$。试求晶界扩散系数和体积扩散系数分别在什么温度范围内占优势？

10.22 在氧化物 MO 中掺入微量 $R_2O$ 后，$M^{2+}$ 的扩散增强，试问 $M^{2+}$ 通过何种缺陷发生扩散？要抑制 $M^{2+}$ 的扩散应采取什么措施？为什么？

10.23　钠钙硅酸盐玻璃中阳离子的扩散系数如图 10.17 所示，试问：

(1) 为什么钠离子比钙离子和硅离子扩散得快；

(2) 钠离子扩散曲线的非线性部分产生的原因是什么；

(3) 将玻璃淬火，其曲线将如何变化；

(4) 钠离子熔体中扩散活化能约为多少。

10.24　Co 在 CoO 中和在 FeO 中扩散的激活能异常低(只有 104.6kJ/mol 和 96.23kJ/mol)，请说明原因(提示：Fe 和 Co 都是多价的)

10.25　用恒定源的方法往单晶硅中扩散硼，若表面的饱和浓度 $N_0=3\times10^{26}$ 原子/厘米$^3$ 恒定，在 1473K 时硼的扩散系数为 $4\times10^{-13}\mathrm{cm}^2/\mathrm{s}$。在扩散深度为 $8\mu\mathrm{m}$ 处，硼浓度为 $10^{24}$ 原子/厘米$^3$，求需扩散时间。求出此时间后再利用计算，计算出与该时间对于的沿 $x$ 的硼原子的浓度分布曲线。

10.26　在掺加少量 $Cd^{2+}$ 的 NaCl 晶体中，在高温时，与肖特基缺陷有关的 $Na^+$ 空位数大大高于 $Cd^{2+}$ 有关的空位数，所以本征扩散占优势。低温时，情况不同，由于存在 $Cd^{2+}$ 离子而造成的空位促使了 $Na^+$ 离子的扩散。若某温度下转折点如图 10.7 所示，请考虑若减少 $Cd^{2+}$ 浓度，转折点温度往低温方向移动还是往高温方向移动？

# 第11章
# 固相反应




| 知识要点 | 掌握程度 | 相关知识 | 应用方向 |
| --- | --- | --- | --- |
| 固相反应机理 | 掌握 | 固相反应的特点、类型、机理 | 材料性能研究与应用 |
| 固相反应动力学 | 重点掌握 | 化学动力学范围、扩散动力学范围、过渡范围 | 材料性能研究与应用 |
| 影响固相反应的因素 | 重点掌握 | 化学组成与结构、反应物颗粒尺寸与分布、温度、压力、气氛、矿化剂、反应物活性 | 材料性能研究与应用 |
| 固相反应实例 | 熟悉 | 一些具体的固相反应实例 | 材料性能研究与应用 |

导入案例

铌镁酸铅($Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$，简称PMN)类化合物是20世纪60年代发展起来的一类弱铁电特性的$ABO_3$型复合钙钛矿结构铁电弛豫体，其突出优点是具有高压电常数、高介电常数、大机电耦合系数、较高的工作温度，并且可以承受较高的压力，尤其压电性能比普通的压电材料要大10倍左右，在室温条件下的相对介电常数在12000以上。由于该类化合物的离子键特性较弱，其容差因子较小，其钙钛矿结构不稳定，在制备这类陶瓷的过程中，往往难以避免有焦绿石杂相的存在，引起所得材料的介电和压电性能不理想。探索与研究性能稳定，物相单一的铅基压电陶瓷材料是目前功能陶瓷材料研究的热点问题之一。

从热力学角度讲钙钛矿相的稳定性比焦绿石相低，采用传统氧化物高温固相一步法合成时容易生成焦绿石相成分。即采用原料$Pb_3O_4$、$Nb_2O_5$和MgO，一次合成首先得到的是焦绿石相$Pb_3Nb_4O_{13}$，氧化镁MgO开始时没有参与反应，即$2Pb_3O_4+4Nb_2O_5\xrightarrow{MgO}2Pb_3Nb_4O_{13}+O_2\uparrow$，焦绿石相继续与未反应的$Pb_3O_4$和MgO反应，即$2Pb_3Nb_4O_{13}+2Pb_3O_4+4MgO\rightarrow12Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3+O_2\uparrow$，但焦绿石相在这种一次固相合成反应中不能消耗完全，产生大量残存。

而对于二次合成技术，情况就不同了。其反应过程可以描述为：$Nb_2O_5+MgO\rightarrow MgNb_2O_6$，$MgNb_2O_6+Pb_3O_4\rightarrow3Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3+\frac{1}{2}O_2\uparrow$，经两步法高温合成，XRD检测材料中未发现焦绿石相成分。说明这两种高温固相反应过程的反应机理完全不同，设计合理的固相反应路径，直接影响到合成材料的成功与否。

固相反应在固体材料的高温过程中是一个普遍的物理化学现象，是无机非金属材料生产所涉及到的基础过程之一。广义地讲，凡是有固相参与的化学反应都可称为固相反应，如固体的热分解、氧化以及固体与固体、固体与液体之间的化学反应等都属于固相反应范畴之内。狭义上，固相反应常指固体与固体间发生化学反应生成新的固相产物的过程。

## 11.1 固相反应机理

### 11.1.1 固相反应的特点

固相反应是固体参与直接化学反应并起化学变化，同时至少在固体内部或外部的一个过程中起控制作用的反应。这时，控制速度不仅限于化学反应，也包括扩散等物质迁移和传热等过程。可见，固相反应除固体间的反应外也包括有气、液相参与的反应。例如金属氧化、碳酸盐、硝酸盐和草酸盐等的热分解、黏土矿物的脱水反应以及煤的干馏等反应均属于固相反应，并具有如下一些共同的特点。

(1) 首先，固体质点(原子、离子或分子)间具有很大的作用键力，故固态物质的反应活性通常较低，速度较慢。在多数情况下，固相反应总是发生在两种组分界面上的非均相反应。因此参与反应的固相相互接触是反应物间发生化学作用和物质输送的先决条件。因此，固相反应一般包括相界面上的反应和物质迁移两个过程。

(2) 固相反应开始温度常远低于反应物的熔点或系统低共熔温度。这一温度与反应物内

部开始呈现显著扩散作用的温度相一致，此称为泰曼温度或烧结开始温度。不同物质的泰曼温度与其熔点 $T_m$ 之间存在着一定的关系。例如，金属为 $0.3\sim0.4T_m$，盐类和硅酸盐则分别约为 $0.57T_m$ 和 $0.8\sim0.9T_m$。此外当反应物之一存在有多晶转变时，则此转变温度也往往是反应开始变得显著的温度，这一规律常称为海德华定律。

（3）固相反应通常需在高温下进行，而且由于反应发生在非均一系统，于是传热和传质过程都对反应速度有重要影响；伴随反应的进行，反应物和产物的物理化学性质将会发生变化，并导致固体内部温度和反应物浓度分布及其物性的变化，这都可能对传热、传质和化学反应过程产生影响。

（4）固态物质间的反应可以直接进行的，气相或液相没有或不起重要作用。在固相反应中，反应物可转为气相和液相，然后通过颗粒外部扩散到另一固相的非接触表面上进行反应；这时气相或液相也可对固相反应过程起重要作用，这种作用取决于反应物的挥发性和系统的低共熔温度。

这些特点以及由此派生的其他问题是复杂多样的。为此，既考虑到不同反应类型在反应机理和动力学关系上的差别，也应注意到从物理化学和从反应过程的不同角度考虑固相反应速度的差异。

### 11.1.2 固相反应的类型

为了便于研究，常将固相反应依参加反应物质聚集状态、反应的性质或反应进行的机理进行分类。

根据反应物质状态可分为：①纯固相反应。即反应物和生成物都是固体，没有液体和气体参加，反应式可以写为 $A(s)+B(s)\rightarrow AB(s)$。②有液相参与的反应。在固相反应中，液相可来自反应物的熔化 $A(s)\rightarrow A(l)$，反应物与反应物生成的低共熔物 $A(s)+B(s)\rightarrow(A+B)(l)$，$A(s)+B(s)\rightarrow(A+AB)(l)$ 或 $(A+B+AB)(l)$。例如，硫和银反应生成硫化银，就是通过液相进行的，硫首先熔化 $S(s)\rightarrow S(l)$，液态硫与银反应生成硫化银 $S(l)+2Ag(s)\rightarrow Ag_2S(s)$。③有气体参与的反应。在固相反应中，如有一个反应物升华 $A(s)\rightarrow A(g)$ 或分解 $AB(s)\rightarrow A(g)+B(s)$ 或反应物与第三组分反应都可能出现气体 $A(s)+C(g)\rightarrow AC(g)$。普遍反应式为：$A(s)\rightarrow A(g)$，$A(g)+B(s)\rightarrow AB(s)$。在实际的固相反应中，通常是三种形式的各种组合。

根据反应的性质划分，分为氧化反应、还原反应、加成反应、置换反应和分解反应，见表 11-1 所列。此外还可按反应机理划分，扩散控制过程、化学反应速度控制过程、晶核成核速率控制过程和升华控制过程等。

表 11-1 固相反应依性质分类

| 名称 | 反应式 | 例子 |
|---|---|---|
| 氧化反应 | $A(s)+B(g)\rightarrow AB(s)$ | $2Zn+O_2\rightarrow 2ZnO$ |
| 还原反应 | $AB(s)+C(g)\rightarrow A(s)+BC(g)$ | $Cr_2O_3+3H_2\rightarrow 2Cr+3H_2O$ |
| 加成反应 | $A(s)+B(s)\rightarrow AB(s)$ | $MgO+Al_2O_3\rightarrow MgAl_2O_4$ |
| 置换反应 | $A(s)+BC(s)\rightarrow AC(s)+B(s)$ | $Cu+AgCl\rightarrow CuCl+Ag$ |
| | $AC(s)+BD(s)\rightarrow AD(s)+BC(s)$ | $AgCl+NaI\rightarrow AgI+NaCl$ |
| 分解反应 | $AB(s)\rightarrow A(s)+B(g)$ | $MgCO_3\rightarrow MgO+CO_2\uparrow$ |

显然分类的研究方法往往强调了问题的某一个方面，以寻找其内部规律性的东西，实际上不同性质的反应，其反应机理可以相同也可以不同，甚至不同的外部条件也可导致反应机理的改变，因此，欲真正了解固相反应所遵循的规律，在分类研究的基础上应进一步对结果进行综合分析。

### 11.1.3 固相反应机理

从热力学的观点看，系统自由焓的下降就是促使一个反应自发进行的推动力，固相反应也不例外。为了理解方便，可以将其分成三类：①反应物通过固相产物层扩散到相界面，然后在相界面上进行化学反应，这一类反应有加成反应、置换反应和金属氧化；②通过一个流体相传输的反应，这一类反应有气相沉积、耐火材料腐蚀及汽化；③反应基本上在一个固相内进行，这类反应主要有热分解和在晶体中的沉淀。

固相反应绝大多数是在等温等压下进行的，故可用 $\Delta G$ 来判别反应进行的方向及其限度。可能发生的几个反应生成几个变体($A_1$，$A_2$，$A_3$，$\cdots A_n$)，若相应的自由焓变化值大小的顺序为 $\Delta G_1 < \Delta G_2 < \Delta G_3 < \Delta G_4 \cdots < \Delta G_n$，则最终产物将是 $\Delta G$ 最小的变体，即 $A_1$ 相。但当 $\Delta G_2$，$\Delta G_3$，$\cdots \Delta G_n$ 都是负值时，则生成这些相的反应均可进行，而且生成这些相的实际顺序并不完全由 $\Delta G$ 值的相对大小决定，而是和动力学(即反应速度)有关。在这种条件下，反应速度越大，反应进行的可能性也越大。

反应物和生成物都是固相的纯固相反应，总是往放热的方向进行，直到反应物之一耗完为止，出现平衡的可能性很小，只在特定的条件下才有可能。这种纯固相反应，其反应的熵变小到可认为忽略不计，则 $T\Delta S \to 0$，因此 $\Delta G \approx \Delta H$。所以，没有液相或气相参与的固相反应，只有 $\Delta H < 0$，即放热反应才能进行，这称为范特霍夫规则。如果过程中放出气体或有液体参加，由于 $\Delta S$ 很大，这个原则就不适用。

要使 $\Delta G$ 趋向于零，有下列几种情况：

(1) 纯固相反应中反应产物的生成热很小时，$\Delta H$ 很小，使得差值$(\Delta H - T\Delta S) \to 0$。

(2) 当各相能够相互溶解，生成混合晶体或者固溶体、玻璃体时，均能导致 $\Delta S$ 增大，促使 $\Delta G \to 0$。

(3) 当反应物和生成物的总热容差很大时，熵变就变得大起来，因为 $\Delta S_r = \int_0^r \frac{\Delta C_p}{T} dT$,促使 $\Delta G \to 0$。

(4) 当反应中有液相或气相参加时，$\Delta S$ 可能会达到一个相当大的值，特别在高温时，因为 $T\Delta S$ 项增大，使得 $T\Delta S \to \Delta H$，即$(\Delta H - T\Delta S) \to 0$。

一般认为，为了在固相之间进行反应，放出的热大于 4.184kJ/mol 就够了。在晶体混合物中许多反应的产物生成热相当大，大多数硅酸盐反应测得的反应热为每摩尔几十到几百千卡(1cal=4.184J)。因此，从热力学观点看，没有气相或液相参与的固相反应，会随着放热反应而进行到底。实际上，由于固体之间反应主要是通过扩散进行，如果接触不良，反应就不能进行到底，即反应会受到动力学因素的限制。

在反应过程中，系统处于更加无序的状态，它的熵必然增大。当温度上升时，熵项 $T\Delta S$ 总是起着促进反应向着增大液相数量或放出气体的方向进行。例如，高温下碳的燃烧优先向如下反应方向进行：$2C + O_2 = 2CO$，虽然在任何温度下存在着 $C + O_2 = CO_2$ 的反应，而且其反应热比前者大得多。高于 700～750℃的反应为 $C + CO_2 = 2CO$，虽然伴随着很大的吸热效应，反应还是能自动地往右边进行，这是因为系统中气态分子增加时，熵增大，导致

$T\Delta S$ 的乘积超过反应的吸热效应值，因此，当固相反应中有气体或液相参与时，范特霍夫规则就不适用了。

各种物质的标准生成热 $\Delta H^{\theta}$ 和标准生成熵 $\Delta S^{\theta}$ 几乎与温度无关。因此，$\Delta G^{\theta}$ 基本上与 $T$ 成比例，其比例系数等于 $\Delta S^{\theta}$。当金属被氧化生成金属氧化物时，反应的结果使气体数量减少，$\Delta S^{\theta}<0$，这时 $\Delta G^{\theta}$ 随着温度的上升而增大，如 $Ti+O_2=TiO_2$ 反应。当气体的数量没有增加，$\Delta S\approx0$，在 $\Delta G^{\theta}\sim T$ 关系中出现水平直线，如碳的燃烧反应 $C+O_2=CO_2$。对于 $2C+O_2=2CO$ 的反应，由于气体量增大，$\Delta S>0$，随着温度的上升，$\Delta G$ 是直线下降的，因此温度升高对之是有利的。

当反应物和产物都是固体时，$\Delta S\approx0$，$T\Delta S\approx0$，则 $\Delta G^{\theta}\approx\Delta H^{\theta}$，$\Delta G$ 与温度无关，故在 $\Delta G-T$ 图中是一条平行于 $T$ 轴的水平线。

## 11.2　固相反应动力学

固相反应动力学旨在通过反应机理的研究，提供有关反应体系、反应随时间变化的规律性信息。由于固相反应的种类和机理可以是多样的，对于不同的反应，乃至同一反应的不同阶段，其动力学关系也往往不同。固相反应的基本特点在于反应通常是由几个简单的物理化学过程，如化学反应、扩散、熔融、升华等步骤构成。因此，整个反应的速度将受到其所涉及的各动力学阶段所进行速度的影响。

### 11.2.1　固相反应一般动力学关系

图 11.1 描述了物质 A 和 B 进行化学反应生成 C 的一种反应历程。反应一开始是反应物颗粒之间的混合接触，并在表面发生化学反应形成细薄且含大量结构缺陷的新相，随后发生产物新相的结构调整和晶体生长。当在两反应颗粒间所形成的产物层达到一定厚度后，进一步的反应将依赖于一种或几种反应物通过产物层的扩散而得以进行，这种物质的输运过程可能通过晶体晶格内部、表面、晶界、位错或晶体裂缝进行。

当然对于广义的固相反应，由于反应体系存在气相或液相，故而进一步反应所需要的传质过程往往可在气相或液相中发生。此时气相或液相的存在可能对固相反应起到重要作用。由此可以认为固相反应是固体直接参与化学作用并起化学变化，同时至少在固体内部或外部的某一过程起着控制作用的反应。显然此时控制反应速度的不仅限于化学反应本身，反应新相晶格缺陷调整速率、晶粒生长速率以及反应体系中物质和能量的输送速率都将影响着反应速度。显然所有环节中速度最慢的一环，将对整体反应速度有着决定性的影响。

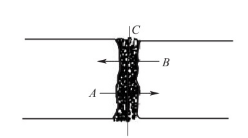



**图 11.1　固相物质 A、B 化学反应过程的模型**

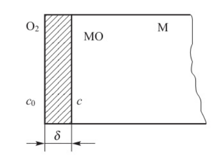



**图 11.2　金属 M 表面氧化反应模型**

现以金属氧化过程为例，建立整体反应速度与各阶段反应速度间的定量关系。设反应依

图 11.2 所示模式进行，其反应方程式为：

$$M(s)+\frac{1}{2}O_2(g)\rightarrow MO(s)$$

反应经 $t$ 时间后，金属 M 表面已形成厚度为 $\delta$ 的产物层 MO。进一步的反应将由氧气 $O_2$ 通过产物层 MO 扩散到 M－MO 界面和金属氧化两个过程所组成。根据化学反应动力学一般原理和扩散第一定律，单位面积界面上金属氧化速度 $v_R$ 和氧气扩散速度 $v_D$，分别有如下关系：

$$v_R=Kc;\quad v_D=D\left.\frac{dc}{dx}\right|_{x=\delta} \tag{11-1}$$

式中，$K$ 为化学反应速率常数；$c$ 为界面处氧气浓度；$D$ 为氧气在产物层中的扩散系数。显然，当整个反应过程达到稳定时整体反应速率 $v$ 为：$v=v_R=v_D$

由 $Kc=D\left.\frac{dc}{dx}\right|_{x=\delta}=D\frac{c_0-c}{\delta}$得界面氧浓度：$c=c_0\Big/\left(1+\frac{K\delta}{D}\right)$

故

$$\frac{1}{v}=\frac{1}{Kc_0}+\frac{1}{Dc_0/\delta} \tag{11-2}$$

由此可见，由扩散和化学反应构成的固相反应过程其整体反应速率的倒数为扩散最大速率的倒数和化学反应最大速率的倒数之和。若将反应速率的倒数理解成反应的阻力，则式(11－2)将具有大家所熟悉的串联电路欧姆定律相似的形式：反应的总阻力等于各环节分阻力之和。反应过程与电路的这一类同对于研究复杂反应过程有着很大的方便。例如，当固相反应不仅包括化学反应、物质扩散，还包括结晶、熔融、升华等物理化学过程，且当这些单元过程间又以串联模式依次进行时，那么固相反应的总速率应为：

$$v=1\Big/\left(\frac{1}{v_{1max}}+\frac{1}{v_{2max}}+\frac{1}{v_{3max}}+\cdots+\frac{1}{v_{nmax}}\right) \tag{11-3}$$

式中，$v_{1max}$，$v_{2max}$，$v_{3max}$，$\cdots v_{nmax}$分别代表构成反应过程各环节的最大可能速率。

因此，为了确定过程总的动力学速率，确定整个过程中各个基本步骤的具体动力学关系是应首先予以解决的问题；但是对实际的固相反应过程，掌握所有反应环节的具体动力学关系往往十分困难，故需抓住问题的主要矛盾才能使问题比较容易地得到解决。例如，若在固相反应环节中，物质扩散速率较其他各环节都慢得多，则由式(11－3)可知反应阻力主要来源于扩散过程。此时，若其他各项反应阻力较扩散项是一小量并可忽略不计时，则总反应速率将几乎完全受控于扩散速率。

### 11.2.2 化学反应控制过程的反应动力学

化学反应是固相反应过程的基本环节。根据物理化学原理，对于二元均相反应系统化学反应依反应式 $mA+nB\rightarrow pC$ 进行，则化学反应速率的一般表达式为：

$$v_R=\frac{dc_C}{dt}=Kc_A^m c_B^n \tag{11-4}$$

式中，$c_A$、$c_B$、$c_C$ 分别代表反应物 A、B 和 C 的浓度；$K$ 为反应速率常数。它与温度间存在阿仑尼乌斯关系：

$$K=K_0\exp\left(\frac{-\Delta G_R}{RT}\right)$$

式中，$K_0$ 为常数；$\Delta G_R$ 为反应活化能。

然而，对于非均相的固相反应，式(11－4)不能直接用于描述化学反应动力学关系。这是因为对于大多数固相反应，浓度的概念已失去应有的意义；其次，多数固相反应以固相反

应物间的机械接触为基本条件。因此，在固相反应中将引入转化率 $G$ 的概念以取代式(11－4)中的浓度，同时考虑反应过程中反应物间的接触面积。

所谓转化率是指参与反应的一种反应物，在反应过程中被反应了的体积分数。设反应物颗粒呈球状，半径为 $R_0$，经 $t$ 时间反应后，反应物颗粒外层 $x$ 厚度已被反应，则定义转化率 $G$：

$$G=\frac{R_0^3-(R_0-x)^3}{R_0^3}=1-\left(1-\frac{x}{R}\right)^3 \tag{11-5}$$

根据式(11－4)的含义，固相化学反应中动力学一般方程式可写成：

$$\frac{\mathrm{d}G}{\mathrm{d}t}=KF(1-G)^n \tag{11-6}$$

式中，$n$ 为反应级数；$K$ 为反应速率常数；$F$ 为反应截面。当反应物颗粒为球形时，$F=4\pi R_0^2(1-G)^{2/3}$。不难看出式(11－6)与式(11－4)具有完全类同的形式和含义。在式(11－4)中浓度 $c$ 既反映了反应物的多寡又反映了反应物之中接触或碰撞的概率，而这两个因素在式(11－6)中则通过反应截面 $F$ 和剩余转化率$(1-G)$得到了充分的反映。考虑一级反应，由式(11－6)则有动力学方程式：

$$\frac{\mathrm{d}G}{\mathrm{d}t}=KF(1-G) \tag{11-7}$$

当反应物颗粒为球形时：

$$\frac{\mathrm{d}G}{\mathrm{d}t}=4K\pi R_0^2(1-G)^{2/3}\cdot(1-G)=K_1(1-G)^{5/3} \tag{11-8a}$$

若反应截面在反应过程中不变(如金属平板的氧化过程)，则有

$$\frac{\mathrm{d}G}{\mathrm{d}t}=K_1'(1-G) \tag{11-8b}$$

积分式(11－8a)和式(11－8b)，并考虑到初始条件 $t=0$，$G=0$，得反应截面分别依球形和平板模型变化时，固相反应转化率或反应度与时间的函数关系：

$$F_1(G)=[(1-G)^{-2/3}-1]=K_1t \tag{11-9a}$$

$$F_1'(G)=\ln(1-G)=-K_1't \tag{11-9b}$$

**【例 11－1】** 碳酸钠($Na_2CO_3$)和二氧化硅($SiO_2$)在740℃下进行固相反应

$$Na_2CO_3(s)+SiO_2(s)\rightarrow Na_2O\cdot SiO_2(s)+CO_2(s)$$

当颗粒 $R_0=36\mu m$，并加入少许 NaCl 作溶剂时，整个反应动力学过程完全符合式(11－9a)关系，如图 11.3 所示。这说明该反应体系于该反应条件下，反应总速率为化学反应动力学过程所控制，而扩散的阻力已小到可忽略不计，且反应属于一级化学反应。

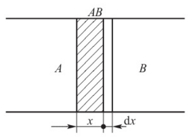
**图 11.3 在 NaCl 参与下反应 $Na_2CO_3+SiO_2\rightarrow Na_2SiO_3+CO_2$ 动力学曲线(T＝740℃)**

### 11.2.3 扩散控制过程的反应动力学

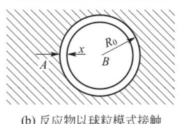
固相反应一般都伴随着物质的迁移。由于在固相结构内部扩散速率通常较为缓慢，因而在多数情况下，扩散速率控制着整个反应的总速率。由于反应截面变化的复杂性，扩散控制的反应动力学方程也将不同。在众多的反应动力学方程式中，基于平行板模型和球体模型所导出的杨德尔(Jandcr)和金斯特林格(Ginsterlinger)方程式具有一定的代表性。

1. 杨德尔方程

如图 11.4(a)所示，设反应物 A 和 B 以平板模式相互接触反应和扩散，并形成厚度为 $x$ 的产物 AB 层，随后物质 A 通过 AB 层扩散到 B－AB 界面继续与 B 反应。若界面化学反应速率远大于扩散速率，则可认为固相反应总速率由扩散过程控制。




(a) 反应物以平行板模式接触




(b) 反应物以球粒模式接触

**图 11.4　固相反应 Jander 模型**

设 $t$ 到 $t+dt$ 时间内通过 AB 层单位截面的 A 物质量为 $dm$。显然，在反应过程中的任一时刻，反应界面 B－AB 处 A 物质浓度为零。而界面 A－AB 处 A 物质浓度为 $c_0$。由扩散第一定律得：

$$\frac{dm}{dt}=D\left(\frac{dc}{dx}\right)_{x=\xi}$$

设反应物 AB 密度为 $\rho$，相对分子量为 $M$，则 $dm=\frac{\rho dx}{M}$；又考虑扩散属稳定扩散，因此有：

$$\left(\frac{dc}{dx}\right)_{x=\xi}=c_0/x;\quad \frac{dx}{dt}=\frac{MDc_0}{\rho x} \tag{11-10}$$

积分式(11－10)，并考虑边界条件 $t=0$，$x=0$，得

$$x^2=\frac{2MDC_0}{\rho}t=Kt \tag{11-11}$$

式(11－11)说明，反应物以平行板模式接触时，反应产物层厚度与时间的平方根成正比。由于式(11－11)存在二次方关系，故常称之为抛物线速率方程式。

考虑实际情况中固相反应通常以粉状物料为原料。为此杨德尔假设：①反应物 B 是半径为 $R_0$ 的等径球粒；②反应物 A 是扩散相，即 A 成分总是包围着 B 的颗粒，而且 A、B 与产物是完全接触，反应自球面向中心进行，如图 11.4(b)所示。于是由式(11－5)得

$$x=R_0[1-(1-G)^{1/3}]$$

将上式代入式(11－11)，得杨德尔方程积分式：

$$x^2=R_0^2[1-(1-G)^{1/3}]^2=Kt \tag{11-12a}$$

或

$$F_J(G)=[1-(1-G)^{1/3}]^2=\frac{K}{R^2}t=K_Jt \tag{11-12b}$$

对式(11－12b)微分，得杨德尔方程微分式：

$$\frac{dG}{dt}=K_J\frac{(1-G)^{2/3}}{1-1(1-G)^{1/3}} \tag{11-13}$$

杨德尔方程作为一个较经典的固相反应动力学方程已被广泛地接受，但仔细分析杨德尔方程推导过程可以发现，将圆球模型的转化率式(11－5)代入平板模型的抛物线速率方程的积分式(11－11)，就限制了杨德尔方程只能用于反应转化率较小$\left(\text{或}\frac{x}{R_0}\text{比值很小}\right)$和反应截面 F 可近似地看成常数的反应初期。

杨德尔方程在反应初期的正确性在许多固相反应的实例中都得到证实。图 11.5 和图 11.6 分别表示了反应 $BaCO_3+SiO_2 \rightarrow BaSiO_3+CO_2$ 和 $ZnO+Fe_2O_3 \rightarrow ZnFe_2O_4$，在不同温度下 $F_J(G)-t$ 关系。显然温度的变化所引起直线斜率的变化完全由反应速率常数 $K_J$ 变化所致。由此变化可求得反应的活化能：

$$\Delta G_R = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{K_J(T_2)}{K_J(T_1)} \tag{11-14}$$

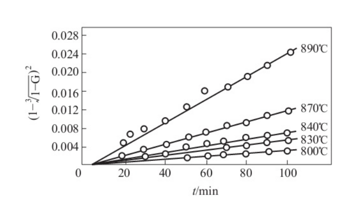



图 11.5　在不同温度下 $BaCO_3 + SiO_2 \rightarrow BaSiO_3 + CO_2$ 的反应动力学曲线

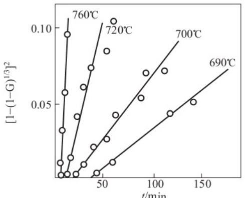



图 11.6　在不同温度下 $ZnO + Fe_2O_3 \rightarrow ZnFe_2O_4$ 的反应动力学曲线

2. 金斯特林格方程

金斯特林格针对杨德尔方程只能适用于转化率较小的情况，考虑在反应过程中反应截面随反应进程变化这一事实，认为实际反应开始以后生成的产物层是一个厚度逐渐增加的球壳面而不是一个平面。

为此，金斯特林格提出了如图 11.7 所示的反应扩散模型。当反应物 A 和 B 混合均匀后，若 A 熔点低于 B 的熔点，A 可以通过表面扩散或通过气相扩散而布满整个 B 颗粒的表面。在产物层 AB 生成之后，反应物 A 在产物层中扩散速率远大于 B 的扩散速率，且在 AB－B 界面上，由于化学反应速率远大于扩散速率，扩散到该处的反应物 A 可迅速与 B 反应生成 AB，因而 AB－B 界面上 A 的浓度可恒为零；但在整个反应过程中，反应生成物球壳外壁(即 A 界面)上扩散相 A 浓度恒为 $c_0$，故整个反应速率完全由 A 在生成物球壳 AB 中的扩散速率所决定。设单位时间内通过 $4\pi r^2$ 球面扩散入产物层 AB 中 A 的量为 $dm_A/dt$，由扩散第一定律：

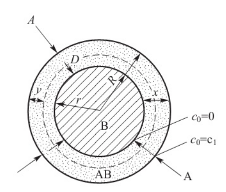



图 11.7　金斯特林格反应模型
$c_0$—在产物层中 A 的浓度；
$c_1$—在 A－AB 界面上 A 的浓度；
D—A 在 AB 中的扩散系数；
r—在扩散方向上产物层中任意时刻的球面半径

$$dm_A/dt = D4\pi r^2 (\partial c/\partial r)_{r=R-x} = M(x) \tag{11-15}$$

假设这是稳定扩散过程，因而单位时间内将有相同数量的 A 扩散通过任一指定的 $r$ 球面，其量为 $M(x)$。若反应生成物 AB 密度为 $\rho$，相对分子质量为 M，AB 中 A 的分子数为 $n$，令 $\rho \cdot n/\mu = \varepsilon$。这时产物层 $4\pi r^2 \cdot dx$ 体积中积聚 A 的量为：

$$4\pi r^2 \cdot dx \cdot \varepsilon = D4\pi r^2 (\partial c/\partial r)_{r=R-x} dt$$

所以

$$dx/dt = \frac{D}{\varepsilon} (\partial c/\partial r)_{r=R-x} \tag{11-16}$$

由式(11－15)移项并积分得

$$(\partial c/\partial r)_{r=R-x} = \frac{c_0 R(R-x)}{r^2 x} \tag{11-17}$$

将式(11－17)代入式(11－16)，令 $K_0 = D/\varepsilon \cdot c_0$，得

$$\frac{dx}{dt} = K_0 \frac{R}{x(R-x)} \tag{11-18a}$$

积分式(11－18a)得

$$x^2\left(1-\frac{2}{3}\frac{x}{R}\right)=2K_0t \tag{11-18b}$$

将球形颗粒转化率关系式(11-5)代入式(11-18b)并经整理即可得出转化率$G$表示的金斯特林格动力学方程的积分式和微分式：

$$F_K(G)=1-\frac{2}{3}G-(1-G)^{2/3}=\frac{2DMc_0}{R_0^2\rho n}\cdot t=K_Kt \tag{11-19}$$

$$\frac{dG}{dt}=K_K'\frac{(1-G)^{1/3}}{1-(1-G)^{1/3}} \tag{11-20}$$

式中，$K_K'=\frac{1}{3}K_k$，称为金斯特林格动力学方程速率常数。

大量实验研究表明，金斯特林格方程比杨德尔方程能适用于更大的反应程度。例如，碳酸钠与二氧化硅在820℃下的固相反应，测定不同反应时间的二氧化硅转化率$G$得表11-2所列的实验数据。根据金斯特林格方程拟合实验结果，在转化率从0.2458变到0.6156区间内，$F_K(G)$关于$t$有相当好的线性关系，其速率常数$K_K$恒等于1.83；但若以杨德尔方程处理实验结果，$F_J(G)$与$t$的线性关系较差，速率常数$K_K$值从1.81偏离到2.25。图11.8给出了这一实验结果图线。

**表11-2 二氧化硅-碳酸钠反应动力学数据($R_0$=0.036mm，$T$=820℃)**

| 时间/min | $SiO_2$ 转化率 | $K_K\times10^4$ | $K_J\times10^4$ | 时间/min | $SiO_2$ 转化率 | $K_K\times10^4$ | $K_J\times10^4$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 41.5 | 0.2458 | 1.83 | 1.81 | 222.0 | 0.5196 | 1.83 | 2.14 |
| 49.0 | 0.2666 | 1.83 | 1.96 | 263.5 | 0.5600 | 1.83 | 2.18 |
| 77.0 | 0.3280 | 1.83 | 2.00 | 296.0 | 0.5876 | 1.83 | 2.20 |
| 99.5 | 0.3686 | 1.83 | 2.02 | 312.0 | 0.6010 | 1.83 | 2.24 |
| 168.0 | 0.4640 | 1.83 | 2.10 | 332.0 | 0.6156 | 1.83 | 2.25 |
| 193.0 | 0.4920 | 1.83 | 2.12 | | | | |

此外，金斯特林格方程式有较好的普遍性，从其方程本身可以得到进一步的说明。

令$\xi=\frac{x}{R}$，由式(11-18a)得：

$$\frac{dx}{dt}=K\frac{R_0}{(R_0-x)x}=\frac{K}{R_0}\frac{1}{\xi(1-\xi)}=\frac{K'}{\xi(1-\xi)} \tag{11-21}$$

作$\frac{1}{K'}\frac{dx}{dt}$-$\xi$关系曲线(图11.9)，得产物层增厚速率$\frac{dx}{dt}$随$\xi$变化规律。

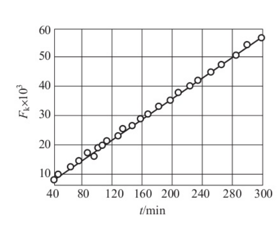



图11.8 二氧化硅和碳酸钠的反应动力学

$[SiO_r]:[Na_2CO_3]=1, r=36\mu m, T=820℃$

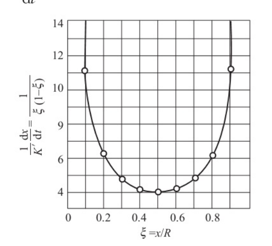



图11.9 反应产物增厚速率与$\xi$的关系

当 $\xi$ 很小即转化率很低时，$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}=\frac{K}{x}$，方程转为抛物线速率方程。此时金斯特林格方程等价于杨德尔方程。随着 $\xi$ 增大，$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}$ 很快下降并经历一最小值($\xi=0.5$)后逐渐上升。当 $\xi\rightarrow1$(或 $\xi\rightarrow0$)时，$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}\rightarrow\infty$，这说明在反应的初期或终期扩散速率极快，故而反应进入化学反应动力学范围，其速率由化学反应速率控制。

比较式(11-14)和式(11-20)，令 $Q=\left(\frac{\mathrm{d}G}{\mathrm{d}t}\right)_K\Big/\left(\frac{\mathrm{d}G}{\mathrm{d}t}\right)_J$ 得：

$$Q=\frac{K_K(1-G)^{1/3}}{K_J(1-G)^{2/3}}=K(1-G)^{-1/3}$$

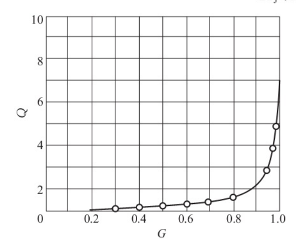


图 11.10 金斯特林格方程与杨德尔方程比较

依上式作关于转化率 $G$ 的曲线(图 11.10)。由图可见，当 $G$ 值较小时，$Q=1$，这说明两方程一致。随着 $G$ 逐渐增加，$Q$ 值不断增大，尤其到反应后期，$Q$ 值随 $G$ 陡然上升，这意味着两方程偏差越来越大。因此，如果说金斯特林格方程能够描述转化率很大情况下的固相反应，那么杨德尔方程只能在转化率较小时才适用。

然而，金斯待林格方程并非对所有扩散控制的固相反应都能适用。由以上推导可以看出，杨德尔方程和金斯特林格方程均以稳定扩散为基本假设，它们之间所不同的仅在于其几何模型的差别。

因此，不同颗粒形状的反应物必然对应着不同形式的动力学方程。例如，对于半径为 $R$ 的圆柱状颗粒，当反应物沿圆柱表面形成的产物层扩散的过程起控制作用时，其反应动力学过程符合依轴对称稳定扩散模式推得的动力学方程式：

$$F_0(G)=(1-G)\ln(1-G)+G=Kt \qquad (11-22)$$

另外，金斯特林格动力学方程中没有考虑反应物与生成物密度不同所带来的体积效应。实际上由于反应物与生成物密度差异，扩散相 A 在生成物 C 中扩散路程并非 $R_0\rightarrow r$，而是 $r_0\rightarrow r$(此处 $r_0\neq R_0$，为未反应的 B 加上产物层厚的临时半径)，并且 $|R_0-r_0|$ 随着反应进一步进行而增大。为此卡特(Carter)对金斯特林格方程进行了修正，得卡特动力学方程式为：

$$F_{ca}(G)=[1+(Z-1)G]^{2/3}+(Z-1)(1-G)^{2/3}$$
$$=Z+2(1-Z)Kt \qquad (11-23)$$

式中，$Z$ 为消耗单位体积 $B$ 组分所生成产物 $C$ 组分的体积。

卡特将该方程用于镍球氧化过程的动力学数据处理，发现一直进行到 100%方程仍然与事实结果符合得很好，如图 11.11 所示。H. O. Schmalyrieel 也在 ZnO 与 $Al_2O_3$ 反应生成 $ZnAl_2O_4$ 实验中，证实卡特方程在反应度为 100%时仍然有效。

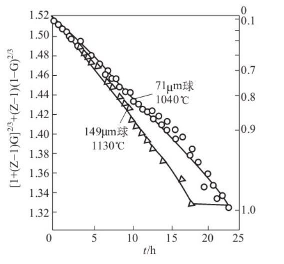


图 11.11 在空气中镍球氧化的 $[1+(Z-1)G]^{2/3}+(Z-1)(1-G)^{2/3}$ 对时间 $t$ 的关系

3. 过渡范围

当整个反应中各种过程的速度可以相比拟而不能忽略时，情况就变得复杂了，较难用一个简单方程来描述，只能按不同情况采用一些近似关系表达。例如当化学反应速度和扩散速度都不可忽略时，可用泰曼的经验关系估计：

$$\frac{dx}{dt}=\frac{K'_{10}}{t} \tag{11-24}$$

积分，得

$$x=K_{10}\ln t \tag{11-25}$$

式中，$K'_{10}$、$K_{10}$是速度常数，与温度、扩散系数和颗粒接触条件有关。

以上讨论的固相反应动力学关系，归纳于表 11－3。所述的各种动力学关系的积分形式均可用 $F(G)=Kt$ 通式表示，式中 $K=K'/R_0^2$。为便于分析比较，也可归纳成 $F(G)=A(t/t_{0.5})$的型式，式中 $t_{0.5}$是对应于$G=0.5$ 的反应时间(半衰期)；$A$ 是与 $F(G)$型式有关的计算常数，例如

$$F_{6(G)}=1-2/3G-(1-G)^{2/3}=K_6 t \tag{11-26}$$

当 $G=0.5$，$t=t_{0.5}$时，代入得

$$F_{6(0.5)}=0.0367=K_6 t_{0.5}=\frac{K'}{R_0^2}t_{0.5} \tag{11-27}$$

两式结合得

$$F_{6(G)}=1-2/3G-(1-G)^{2/3}=K_6 t=0.0367(t/t_{0.5}) \tag{11-28}$$

依此求得各不同动力学方程中相应的 $A$ 值(表 11－3)，并以 $G$ 对 $t/t_{0.5}$分别作图 11.12。对照此图与表 11－3 可见，各种动力学方程的 $G-(t/t_{0.5})$曲线可明显地分为两组：第一组是属扩散控制的 $F_{4(G)}$、$F_{5(G)}$、$F_{6(G)}$和 $F_{7(G)}$四个方程；第二组是属界面化学反应控制的 $F_{0(G)}$、$F_{1(G)}$、$F_{2(G)}$和 $F_{3(G)}$四个方程。由此，可以通过实验测定做出 $G-t/t_{0.5}$曲线加以比较以确定反应所属的类型和机理。

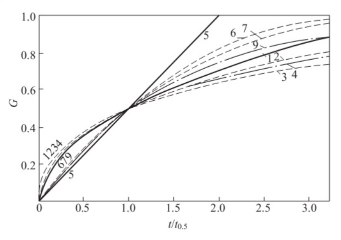



**图 11.12　各种类型反应中 $G-t/t_{0.5}$ 曲线(曲线序号对应的方程见表 11－3)**

**表 11－3　部分重要的固相反应动力学方程**

| 控制范围 | 反应类别 | 动力学方程的积分式 | $A$ 值 | 对应于图 11.12 的曲线 |
|---|---|---|---|---|
| 界面化学反应控制范围 | 零级反应(球形颗粒) | $F_{0(G)}=1-(1-G)^{\frac{1}{3}}=K_0 t=0.2063(t/t_{0.5})$ | 0.2063 | 7 |
| | 零级反应(圆柱形颗粒) | $F_{1(G)}=1-(1-G)^{\frac{1}{2}}=K_1 t=0.2929(t/t_{0.5})$ | 0.2929 | 6 |

（续）

| 控制范围 | 反应类别 | 动力学方程的积分式 | $A$ 值 | 对应于图 11.12 的曲线 |
|---|---|---|---|---|
| 界面化学反应控制范围 | 零级反应（平板试样） | $F_{2(G)}=G=K_2t=0.5(t/t_{0.5})$ | 0.5000 | 5 |
| | 一级反应（球形颗粒） | $F'_{3(G)}=\ln(1-G)=-K_3t=0.6931(t/t_{0.5})$ | 0.6931 | 9 |
| 扩散控制范围 | 抛物线速度方程（平板试样） | $F_{4(G)}=G^2=K'_4t=\left(\frac{K_4}{x^2}\right)t=0.25(t/t_{0.5})$ | 0.2500 | 1 |
| | 对圆柱试样 | $F_{7(G)}=(1-G)\ln(1-G)+G=K_7t=0.1534(t/t_{0.5})$ | 0.1534 | 2 |
| | 杨德尔方程（球形试样） | $F_{5(G)}=[1-(1-G)^{\frac{1}{3}}]^2=K_5t=0.0426(t/t_{0.5})$ | 0.0426 | 3 |
| | 金斯特林格方程（球形试样） | $F_{6(G)}=1-\frac{2}{3}G-(1-G)^{\frac{2}{3}}=K_6t=0.0367(t/t_{0.5})$ | 0.0367 | 4 |

## 11.3 影响固相反应的因素

由于固相反应过程涉及相界面的化学反应和相内部或外部的物质输运等若干环节，因此，除反应物的化学组成、特性和结构状态以及温度、压力等因素外，其他可能影响晶格活化，促进物质内外传输作用的因素均会对反应起影响作用。

1. 反应物化学组成与结构

反应物化学组成与结构是影响固相反应的内因，是决定反应方向和反应速率的重要因素。从热力学角度看，在一定温度、压力条件下，反应可能进行的方向是自由能减少($\Delta G<0$)的方向，而且 $\Delta G$ 的负值越大，反应的热力学推动力也越大。从结构的观点看，反应物的结构状态、质点间的化学键性质以及各种缺陷的多少都将对反应速率产生影响。事实表明，同组成反应物的结晶状态、晶型由于其热历史不同会出现很大的差别，从而影响到这种物质的反应活性。

（1）与反应物晶格活性及晶格类型等有关。一般晶格能大结构紧密的晶体是比较稳定的，其质点可动性较小。例如：$\gamma-Al_2O_3$ 与 $\alpha-Al_2O_3$ 这两种变体，由于 $\gamma-Al_2O_3$ 的结构比较松弛，密度为 3.47～3.60g/cm$^3$；而 $\alpha-Al_2O_3$ 结构较紧密，密度为 3.96 g/cm$^3$，晶格能也较大，约为 16757kJ/mol。所以二者与 MgO 合成尖晶石时，开始反应温度不同，开始温度相差220℃左右。由此可见，凡是能促进反应物晶格活化的因素，均可促进固相反应的进行。

（2）反应物分解生成的新生态晶格，具有很高活性，对固相反应是有利的。在固相反应中，发现同样一个反应由于原料处理的热历史不同，它们的反应能力有很大差别。例如，$Al_2O_3+CoO \rightarrow CoAl_2O_4$ 反应，用轻烧 $Al_2O_3$ 和用较高温度死烧 $Al_2O_3$ 作原料相比较，其反应速度相差近 10 倍。

采用热分解反应和脱水反应，形成具有较大比表面积和晶格缺陷的初生态或无定形物质等措施，可以提高反应活性，这也是促进固相反应进行的一个有效手段。例如，合成铬镁尖晶石时，采用不同的原料，反应速度不同。图 11.13 给出相应反应过程中，合成或天然的铬铁矿与 $MgCO_3$（图中曲线 1 和 2）以及与烧结 MgO（曲线 3 和 4）间的反应速度与温度的变化曲线。结果表明，当与 $MgCO_3$ 反应时，新生态的 MgO 与铬铁矿的反应非常活跃，反应产

物(合成尖晶石 $MgO \cdot Cr_2O_3$)量较高，其反应过程按如下两式进行：

$$MgCO_3 \rightarrow MgO + CO_2$$

$$FeO \cdot Cr_2O_3 + MgO \rightarrow MgO \cdot Cr_2O_3 + FeO$$

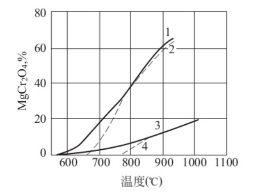



**图 11.13 不同原料合成尖晶石时，尖晶石生成量**

相反地，当选用 MgO 作为原料时，由于 MgO 已结晶良好，晶格活性低，相应的固相反应产物则大大减少。

同理，在生产水泥熟料时，CaO 组分是以 $CaCO_3$ 形式加入的，由于煅烧时 $CaCO_3$ 分解产生新生态 CaO，具有很高的活性，对固相反应的进行比较有利。

(3) 反应物具有多晶转变时也可以促进固相反应的进行。因为发生多晶转变时，晶体由一种结构类型转变为另一种结构类型，原来稳定的结构被破坏，晶格中基元的位置发生重排，此时基元间的结合力大大削弱，处于一种活化状态。实验证明，反应物多晶转变温度往往是反应急速进行的温度。例如，$SiO_2$ 与 $Co_2O_3$ 反应中，当温度低于 900℃时，反应进行很慢，$Co_2O_3$ 的转化率为 2%；当反应到 900℃时，由于存在石英$\xrightarrow{870℃}$磷石英的多晶转变，使反应速度大大加快，$Co_2O_3$ 的转化率突增至 19%。又如在 $Fe_2O_3$ 与 $SiO_2$ 的反应中，在石英多晶转变温度下，如在 573℃ 和 870℃附近，反应速度大大加快，反应产物数量大大增加。

(4) 加入活化剂，使其与反应物或反应物之一形成固溶体，由于固溶体的形成往往引起晶格的扭曲和变形，产生缺陷(这是由外来杂质质点造成的晶格缺陷)，使一些质点处于不平衡位置，具有较大的能量，比较容易发生移动，使晶格相对活化。(详见下面 4. 矿化剂)

因此，在生产实践中往往可以利用多晶转变、热分解和脱水反应等过程引起的晶格活化效应来选择反应原料和设计反应工艺条件以达到高的生产效率。

其次，在同一反应系统中，固相反应速率还与各反应物间的比例有关。颗粒尺寸相同的 A 和 B 反应形成产物 AB，若改变 A 与 B 的比例就会影响到反应物表面积和反应截面积的大小，从而改变产物层的厚度和影响反应速率。例如，增加反应混合物中“遮盖”物的含量，则反应物接触机会和反应截面就会增加，产物层变薄，相应的反应速率就会增加。

### 2. 反应物颗粒尺寸与分布

反应物颗粒尺寸对反应速率的影响，首先在杨德尔、金斯特林格动力学方程式中明显地得到反映。反应速率常数 $K$ 值反比于颗粒半径平方，因此，在其他条件不变的情况下反应速率受到颗粒尺寸大小的强烈影响。图 11.14 表示出不同颗粒尺寸对 $CaCO_3$ 和 $MoO_3$ 在 600℃反应生成 $CaMoO_4$ 的影响，比较曲线 1 和 2 可以看出颗粒尺寸的微小差别对反应速率的显著影响。

另一方面，颗粒尺寸大小对反应速率的影响是通过改变反应界面和扩散截面以及改变颗粒表面结构等效应来完成的，颗粒尺寸越小，反应体系比表面积越大，反应界面和扩散界面也相应增加，因此反应速率增大；同时按威尔表面学说，随颗粒尺寸减小，键强分布曲线变平，弱键比例增加，故而使反应和扩散能力增强。

应该指出，同一反应体系由于物料颗粒尺寸不同，其反应机理也可能会发生变化，而属不同动力学范围控制。例如，前面提及的 $CaCO_3$ 和 $MoO_3$ 反应，当取等分子比并在较高温度(600℃)下反应时，若 $CaCO_3$ 颗粒大于 $MoO_3$，则反应由扩散控制，反应速率随 $CaCO_3$ 颗粒度减少而加速；倘若 $CaCO_3$ 颗粒尺寸减少到小于 $MoO_3$ 并且体系中存在过量的 $CaCO_3$

时，则由于产物层变薄，扩散阻力减少，反应内 $MoO_3$ 的升华过程所控制，并随 $MoO_3$ 粒径减少而加强。图 11.15 给出了 $CaCO_3$ 与 $MoO_3$ 反应受 $MoO_3$ 升华所控制的动力学情况，其动力学规律符合由布特尼柯夫和金斯特林格推导的升华控制动力学方程：

$$F(G)=1-(1-G)^{2/3}=Kt \tag{11-29}$$

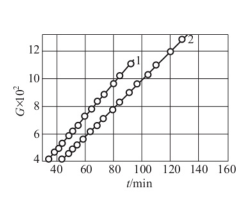



**图 11.14　碳酸钙与氧化钼固相反应动力学曲线**

$MoO_3$ ∶ $CaCO_3$ ＝1∶1；$r(MoO_3)$＝0.036mm

1—$r(CaCO_3)$＝0.13mm，$T$＝600℃；

2—$r(CaCO_3)$＝0.135mm，$T$＝600℃

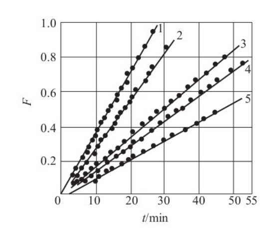



**图 11.15　碳酸钙与氧化钼固相反应（升华控制）动力学曲线**

[$CaCO_3$]∶[MoO]＝15；$r(CaCO_3)$＝30；$T$＝620℃

1—$r(MoO_3)$＝52μm；2—$r(MoO_3)$＝64μm；

3—$r(MoO_3)$＝119μm；4—$r(MoO_3)$＝130μm；

5—$r(MoO_3)$＝153μm

反应物料粒径的分布对反应速率的影响同样是重要的。理论分析表明，由于物料颗粒大小以平方关系影响着反应速率，颗粒尺寸分布越是集中对反应速率越是有利，因此缩小颗粒尺寸分布范围，以避免少量较大尺寸的颗粒存在而显著延缓反应进程是生产工艺在减少颗粒尺寸的同时应注意的另一问题。

### 3. 反应温度、压力和气氛的影响

温度是影响固相反应速率的重要外部条件之一。一般可以认为温度升高均有利于反应进行。这是因为温度升高，固体结构中质点热振动动能增大、反应能力和扩散能力均得到增强。对于化学反应，其速率常数 $K=A\exp\left(-\dfrac{\Delta G_R}{RT}\right)$，式中 $\Delta G_R$ 为化学反应活化能，A 是与质点活化机构相关的指前因子。对于扩散，其扩散系数 $D=D_0\exp\left(-\dfrac{Q}{RT}\right)$，因此无论是扩散控制或化学反应控制的固相反应，温度的升高都将提高扩散系数或反应速率常数；而且由于扩散活化能 $Q$ 通常比反应活化能 $\Delta G_R$ 小，而使温度的变化对化学反应的影响远大于对扩散的影响。

压力是影响固相反应的另一外部因素。对于纯固相反应，压力的提高可显著地改善粉料颗粒之间的接触状态，如缩短颗粒之间距离，增加接触面积等可提高固相反应速率；但对于有液相、气相参与的固相反应，扩散过程主要不是通过固相粒子直接接触进行的；因此提高压力有时并不表现出积极作用，甚至会适得其反。例如，黏土矿物脱水反应和伴有气相产物的热分解反应以及某些由升华控制的固相反应等，增加压力会使反应速率下降。由表 11－4 所列数据可见随着水蒸气压的增高，高岭土的脱水温度和活化能明显提高，脱水速度降低。

表 11－4 不同水蒸气压力下高岭土的脱水活化能

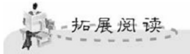
| 水蒸气压力 $P$/Pa | 温度 $T$/℃ | 活化能/(kJ/mol) | 水蒸气压力 $P$/Pa | 温度 $T$/℃ | 活化能/(kJ/mol) |
|---|---|---|---|---|---|
| ＜0.1 | 390～450 | 214 | 1867 | 450～480 | 377 |
| 613 | 435～475 | 352 | 6265 | 470～495 | 469 |

此外气氛对固相反应也有重要影响。它可以通过改变固体吸附特性而影响表面反应活性。对于一系列能形成非化学计量的化合物如 ZnO、CuO 等，气氛可直接影响晶体表面缺陷的浓度、扩散机构和扩散速率。

4. *矿化剂*

在固相反应体系中，少量非反应物或某些可能存在于原料中的杂质常会对反应产生特殊的作用，这些物质被称为矿化剂。它们在反应过程中不与反应物或反应产物起化学反应，但它们以不同的方式和程度影响着反应的某些环节。实验表明矿化剂可以产生如下作用：①改变反应机构降低反应活化能；②影响晶核的生成速率，③影响结晶速率及晶格结构；④降低体系共熔点，改善液相性质。例如，在 $Na_2CO_3$ 和 $Fe_2O_3$ 反应体系中加入 NaCl，可使反应转化率提高1.5～1.6倍之多，而且颗粒尺寸越大，这种矿化效果越明显。又如，在硅砖中加入 1%～3%氧化铁与石灰乳［$Fe_2O_3$/$Ca(OH)_2$］作为矿化剂，能使其大部分 α-石英不断熔解析出 α-鳞石英，从而促使 α-石英向鳞石英的转化。关于矿化剂的一般矿化机理是复杂多样的，可因反应体系的不同而完全不同，但可以认为矿化剂总是以某种方式参与到固相反应过程中。

以上从物理化学角度对影响固相反应速率的诸因素进行了分析讨论，但必须指出，实际生产科研过程中遇到的各种影响因素可能会更多更复杂。对于工业性的固相反应除了有物理化学因素外，还有工程方面的因素。例如，水泥工业中的碳酸钙分解速率，一方面受到物理化学基本规律的影响，另一方面与工程上的换热传质效率有关。在相同温度下，普通旋窑中的分解率要低于窑外分解炉中的，这是因为在分解炉中处于悬浮状态的碳酸钙颗粒在传质换热条件上比普通旋窑中好得多，因此从反应工程的角度考虑传质传热效率对固相反应的影响具有同样的重要性，尤其是硅酸盐材料生产通常都要求高温条件，此时传热速率对反应进行的影响极为显著。例如，把石英砂压成直径为 50mm 的球，以约 8℃/min 的速度进行加热使之进行 β→α 相变，约需 75min 完成；而在同样加热速度下，用相同直径的石英单晶球作实验，则相变所需时间仅为 13min。产生这种差异的原因除两者的传热系数不同外(单晶体约为 5.23W/($m^2$・K)，而石英砂球约为 0.58W/($m^2$・K))，还由于石英单晶是透辐射的，其传热方式不同于石英砂球，即不是传导机构连续传热而是可以直接进行透射传热，因此相变反应不是在依序向球中心推进的界面上进行，而是在具有一定厚度范围内以至于在整个体积内同时进行，从而大大加速了相变反应的速率。




### 固相反应实例

1. 固固反应——合成反应

合成尖晶石($AO \cdot B_2O_3$)反应过程。例如，NiO 与 $Al_2O_3$，MgO 与 $Cr_2O_3$，MgO 与 $Al_2O_3$ 间固相反应均属此类。在晶格中，各种离子的迁移速度不同，在绝大多数情况下，阴离子的迁移速率与阳离子比较起来非常小，因此，在这类固相反应中扩散往往是由阳离

子的迁移来实现。这种离子和电子的迁移，一般是通过同类的离子空位和电子空穴的迁移来实现的。尖晶石合成反应中，扩散与反应途径有如下五种可能。

(1) 反应在 $AB_2O_4-B_2O_3$ 界面进行：如图 11.16(a)所示，$O_2$ 溶于晶格中，与通过 $AB_2O_4$ 产物层扩散来的 $A^{2+}$ 离子及电子在 $AB_2O_4-B_2O_3$ 界面进行反应：

$$A^{2+}+2e'+\frac{1}{2}O_2+B_2O_3=AB_2O_4$$

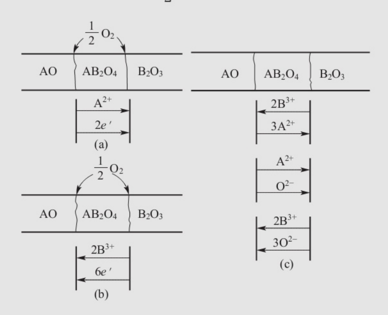



**图 11.16 AO · $B_2O_3$ 合成反应途径**

(a) 反应在 $AB_2O_4-B_2O_3$ 界面进行；(b) 反应在 $AO-AB_2O_4$ 界面进行；(c) 反应在 $AO-AB_2O_4$，$AB_2O_4-B_2O_3$ 界面进行

(2) 反应在 $AO-AB_2O_4$ 界面进行：如图 11.16(b)所示，$O_2$ 溶于晶格中，与通过 $AB_2O_4$ 产物层扩散来的 $B^{3+}$ 离子及电子在 $AO-AB_2O_4$ 界面进行反应：

$$AO+2B^{3+}+6e'+\frac{3}{2}O_2=AB_2O_4$$

氧离子与阳离子通过反应产物层进行 $AB_2O_4$ 扩散，如图 11.16(c)所示，在此又可分为如下三种情况：

(3) 反应分别在 $AO-AB_2O_4$，$AB_2O_4-B_2O_3$ 界面进行：两类阳离子相互扩散，扩散流量 $J_{B^{3+}}=\frac{3}{2}J_{A^{2+}}$，两界面反应分别为：

$$2B^{3+}+4AO=AB_2O_4+3A^{2+}$$
$$3A^{2+}+4B_2O_3=3AB_2O_4+2B^{3+}$$

(4) 反应在 $AB_2O_4-B_2O_3$ 界面进行：$A^{2+}$ 离子与 $O^{2-}$ 离子扩散到该界面进行反应：

$$A^{2+}+O^{2-}+B_2O_3=AB_2O_4$$

(5) 反应在 $AO-AB_2O_4$ 界面进行：$B^{3+}$ 离子与 $O^{2-}$ 离子扩散到该界面进行反应：

$$AO+2B^{3+}+3O^{2-}=AB_2O_4$$

尖晶石形成可以为 $A^{2+}$ 离子、$B^{3+}$ 离子或 $O^{2-}$ 离子扩散所控制；受电子(电子空穴)迁移 $O_2$ 迁移所控制和受 $AO-AB_2O_4$、$AB_2O_4-B_2O_3$ 界面反应所控制。在铝镁尖晶石($MgAl_2O_4$)合成反应中，由于阳离子半径比大(1.36Å)扩散比较困难，仍然处在节点位置

上，扩散离子主要为离子半径较小的$Mg^{2+}$(0.74Å)与$Al^{3+}$(0.57Å)离子，所以说以上五种情况中，第(3)种可能性较大。具体情况如何，还应通过实验决定。尖晶石的形成由扩散速度控制时，反应层厚度及反应速度可由杨德尔方程式(式(11－11)和式(11－12))求出。

2. 固液反应——侵蚀

陶瓷、耐火制品或炉衬受熔渣、熔融玻璃与熔融金属等侵蚀均属此种类型。

1) 熔渣与制品之间的相互作用

制品与熔渣接触时，两者之间将发生一系列的相互作用。制品侵蚀是从工作表面开始的，熔渣首先润湿表面，并与其发生反应，生成低共熔物，然后溶解进入渣中。制品内部有气孔与裂缝，熔渣很容易渗透进入制品内部气孔及颗粒边界处进行反应，生成低共熔物(液相)，使原来制品内固-液相平衡关系受到破坏。由相图可以看出，制品内部某一种结晶相会首先熔解。当液相量增至一定程度时，制品将成块剥落而溶解于渣中。熔渣与制品间相互作用及有关主要影响因素间的关系如下：

熔渣与制品相互作用(侵蚀溶解)
- 工作表面
  - 物理性质→黏度、密度、扩散等
  - 相间反应→相间平衡状态图
- 制品内部
  - 物理性质→表面张力、润湿角、黏度、扩散等
  - 相间反应→相间平衡状态图

工作表面被侵蚀主要与熔渣的黏度、密度和熔渣中离子的扩散有密切关系。熔渣侵入制品内部，除与以上因素有关外，还与表面张力、润湿角等界面性质有关。

综上所述，可以看出固相与液相的反应发生在固液界面，化学反应结果使界面与溶液内部组分发生浓度差，引起扩散作用。下面以氧化铝、锆英石砂等受熔融氧化铁侵蚀为例，分析与探讨陶瓷与耐火材料受熔渣侵蚀溶解的过程。

(1)氧化铁由熔体内部向熔体-氧化铝界面扩散；(2)在界面上氧化铁与氧化铝发生反应，生成铁铝尖晶石($FeO \cdot Al_2O_3$)低熔点反应产物层；(3)反应产物层增加到一定厚度时，溶解进入熔体中，并通过熔体扩散至界面，使反应继续进行。

整个过程的反应速度，受反应物离子通过熔体及界面层扩散到界面上扩散速度、相间反应速度、反应物溶入熔体并扩散离开界面的速度这三者中最慢的一步所控制。大量试验结果说明，离子通过熔体及界面层的扩散是决定氧化物受侵蚀的关键。

2) 熔渣中离子的扩散

熔渣对炉衬的侵蚀同样与渣中离子的扩散有密切关系，然而测定熔渣中离子的扩散系数是极为困难的。现根据高炉渣基本系统$CaO-SiO_2-Al_2O_3$的某些数据绘图，如图11.17所示。由图可以看出，构成碱性氧化物的金属离子$Ca^{2+}$等在渣中扩散较快，而$O^{2-}$离子形成络离子的$Si^{4+}$、$Al^{3+}$类离子扩散缓慢。

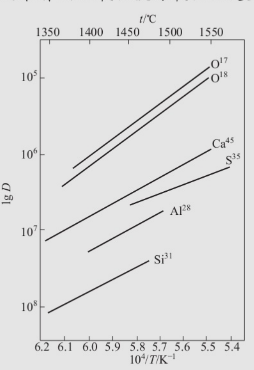



**图11.17 $CaO-SiO_2-Al_2O_3$系渣中离子扩散系数比较**

另从极少的含 FeO 渣系的扩散数据看到，$Ca^{2+}$ 在 1450℃的扩散系数为 $10^{-8}(m^2/s)$的数量级，较之上述高炉渣为大。这是由于含 FeO 多的熔渣黏度小，因此在这类渣系中离子扩散较快。

3. 固气反应——热分解

硅酸盐、硫酸盐、硫化物、氧化物等的热分解均属固气反应范围，反应结果产生另一固相和气相，这类反应多数是吸热的。

某些黏土矿物，特别是高岭土分解时没有复相反应界面及碎裂成微晶的反应产物。在500℃以上放出结晶水，形成假晶形结构一直保持到 900℃。该假晶形结构为原来晶体结构的基体，含有大量阴离子空穴。在 980℃以上该结构崩溃形成莫来石结晶和二氧化硅结晶，同时放出热量。其反应动力学受母体中氢氧离子扩散控制，该扩散符合抛物线形速率定律。实验指出，在脱水初期(约 40%)水蒸气压力低，动力学方程：

$$G^2=\frac{K}{b^2}t \tag{11-30}$$

式中，$b$ 为脱水层厚度，脱水速度主要由垂直于(001)面的扩散速度所控制。对于层状结构，脱水层沿层状方向扩散更易，可看成半径为 $r$ 的圆柱体向二维空间放射，动力学方程：

$$(1-G)\ln(1-G)+G=K't \tag{11-31}$$

如为球形颗粒，半径为 $r$，向三维方向扩散，动力学方程：

$$1-\frac{2}{3}G-(1-G)^{2/3}=K''t \tag{11-32}$$

在真空中 400℃三种粒度高岭石抛物线图如图 11.18 所示，更符合式(11-30)。

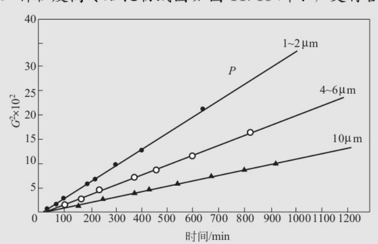



**图 11.18 真空 400℃时高岭石三种粒度的抛物线图**

# 本 章 小 结

本章主要介绍固相反应的定义及特点；固相反应机理，相界面上化学反应的六个阶段；固相反应动力学，各个基本环节的动力学公式，抛物线速度方程，杨德尔速度方程，金斯特林格方程；讨论影响固相反应的因素——温度、颗粒度、矿化剂及反应物的化学组成和结构对固相反应的影响规律。




11.1 纯固相反应在热力学上有何特点，为何固相反应有气体或液体参加时，范特霍夫规则就不适用了？

11.2 试比较杨德尔方程、金斯特林格方程和卡特方程的优缺点及其适用条件。

11.3 如果要合成镁铝尖晶石，可提供选择的原料为 $MgCO_3$、$Mg(OH)_2$、$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$、r－$Al_2O_3$、α－$Al_2O_3$。从提高反应速率的角度出发，选择什么原料较好？说明原因。

11.4 当测量氧化铝-水化物的分解速率时，发现在等温实验期间，质量损失随时间线性增加到50%左右。超过50%时，质量损失的速率就小于线性规律。线性等温速率随温度指数地增加，温度从451℃增大到493℃时，速率增大10倍。试计算激活能，并指出这是一个扩散控制的反应、一级反应还是界面控制的反应？

11.5 当通过产物层的扩散控制速率时，试考虑从 NiO 和 $Cr_2O_3$ 的球形颗粒形成 $NiCr_2O_4$ 的问题。①认真绘出假定的几何形状示意图并推导出过程中早期的形成速率关系。②在颗粒上形成产物层后，是什么控制着反应？③在1300℃，$NiCr_2O_4$ 中 $D_{Cr}>D_{Ni}>D_0$，试问哪一个控制着 $NiCr_2O_4$ 的形成速率？为什么？

11.6 由 MgO 和 $Al_2O_3$ 固相反应生成 $MgAl_2O_4$，试问：①反应时什么离子是扩散离子？请写出界面反应方程。②当用 MgO∶$Al_2O_3$＝1∶$n$(分子数比)进行反应时，在1415℃测得尖晶石厚度为340$\mu$m，分离比为3.4，试求 $n$ 值。③已知1415℃和1595℃时，生成 $MgAl_2O_4$ 的反应速率常数分别为 $1.4\times10^{-9}cm^2/s$ 和 $1.4\times10^{-3}cm^2/s$，试求反应活化能。

11.7 固体内的同质多晶转变导致的小尺寸(细晶粒的)或大尺寸(粗晶粒的)多晶材料，取决于成核率与晶体生长速率，①试问这些速率如何变化才能产生细晶粒或粗晶粒产品？②试对每个晶粒给出时间与尺寸的曲线，对比说明细晶粒长大与粗晶粒长大。在时间坐标轴上以转变的时刻为时间起点。

11.8 为观察尖晶石的形成，用过量的 MgO 微粉包围1$\mu$m的 $Al_2O_3$ 球形颗粒。在固定温度实验中的第1h内有20%的 $Al_2O_3$ 反应形成尖晶石，试根据杨德尔方程和金斯特林方程计算完全反应的时间。

11.9 假定 MgO 和 $Al_2O_3$ 固相反应生成 $MgAl_2O_4$ 由扩散过程控制，其活化能为210kJ/mol，且在1400℃，1h内反应完成10%，问1500℃，1h内反应进行到什么程度？1500℃，4h又如何？

11.10 设固相反应 $CaO+SiO_2\rightarrow2CaO\cdot SiO_2$ 符合杨德尔方程，并测得不同温度下得反应速率常数 $K$，见表11－5，求该反应的活化能(气体常数 $R$＝1.987cal/(mol·℃))。

**表11－5 不同温度下的 $K$ 值**

| 反应温度/℃ | $K$ 值 |
|---|---|
| 800 | $6.1\times10^{-4}$ |
| 1200 | $4.1\times10^{-4}$ |
| 1400 | $3.1\times10^{-4}$ |

11.11 平均粒径为1$\mu$m的 MgO 粉粒与 $Al_2O_3$ 粉粒以1∶1摩尔比配料并均匀混合。将原料在1300℃恒温3600h后，有0.3mol的粉粒发生反应生成 $MgAl_2O_4$，该固相反应为扩散

控制的反应。试求 300h 后，反应完成的摩尔分数以及反应全部完成所需的时间。

11.12　若由 MgO 和 $Al_2O_3$ 球形颗粒之间反应生成 $MgAl_2O_4$，是通过产物层的扩散进行的，

(1) 画出其反应的几何图形，并推导出反应初期的速度方程；

(2) 若在 1300℃ 时 $D_{Al^{3+}} > D_{Mg^{2+}}$，$O^{2-}$ 基本不动，那么哪一种离子的扩散控制着 $MgAl_2O_4$ 的生成？为什么？

11.13　镍(Ni)在 0.1 大气压的氧气中氧化，测量其质量增量，见表 11－6。

**表 11－6　镍在氧气中氧化后的质量增量**　　（单位：μg/cm²）

| 温度/℃ | 时间/h | | | | 温度/℃ | 时间/h | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | | 1 | 2 | 3 | 4 |
| 550 | 9 | 13 | 15 | 20 | 650 | 29 | 41 | 50 | 65 |
| 600 | 17 | 23 | 29 | 36 | 700 | 56 | 75 | 88 | 106 |

(1)导出合适的反应速度方程；(2)计算其活化能。

11.14　由 $Al_2O_3$ 和 $SiO_2$ 粉末反应生成莫来石，过程由扩散控制，如何证明这一点？已知扩散活化能为 209kJ/mol，1400℃，1h 内反应完成 10%，问 1500℃，1h 内反应进行到什么程度？1500℃，4h 反应完成多少(应用杨德尔方程计算)？

11.15　简述锆钛酸铅的生成过程。说明看不到 PZ 生成的原因。

11.16　(1)在合成 PZT 时，成型压力是大一点好，还是小一点好，或不成型好？请说明原因。(2)一般氧化物陶瓷工艺中预烧都要预先加压成型，而玻璃合成工艺中却不必成型，这是何故？

# 第12章 烧结过程




| 知识要点 | 掌握程度 | 相关知识 | 应用方向 |
| --- | --- | --- | --- |
| 烧结基本概念、烧结模型及分类 | 掌握 | 烧结、烧结过程推动力、烧结模型、烧结理论、烧结分类 | 材料性能研究与应用 |
| 固相烧结 | 重点掌握 | 蒸发-凝聚传质、扩散传质 | 材料性能研究与应用 |
| 液相烧结 | 重点掌握 | 流动传质、溶解-沉淀传质 | 材料性能研究与应用 |
| 晶粒生长与二次再结晶 | 重点掌握 | 初次再结晶、晶粒生长、二次再结晶 | 材料性能研究与应用 |
| 影响烧结的因素 | 重点掌握 | 原料粒度、物料活性、外加剂、温度、时间、气氛、成型压力等 | 材料性能研究与应用 |

导入案例

透明陶瓷与玻璃相比，具有高强度、高硬度、高韧性以及更好的抗表面损坏性能；与单晶相比，制备温度低、生产周期短，而且在大尺寸和结构设计上比单晶更容易实现。1959 年 GE 公司的 Coble 博士研制出透明氧化铝陶瓷，他通过在 $Al_2O_3$ 中添加 0.25%(质量分数)MgO 于 1700～1800℃氢气气氛下烧结出呈半透明的氧化铝陶瓷，它是第一个实现透明化的先进陶瓷材料，并且得到了广泛的实际应用，比如用于节能照明的高压钠灯的电弧管、用于光催化有机合成的超大功率高压钠灯管、高显色性的陶瓷金卤灯电弧管以及半导体产业装备中的抗等离子体腔体等。

传统的半透明氧化铝陶瓷管主要采用注浆成型、冷等静压或挤出成型等成型方法，在真空或 $H_2$ 气氛(>1700℃)常压烧结。所制备的氧化铝陶瓷的晶粒大小约 25μm，可见光波段的直线透过率一般为 10%～15%。




近年来研究的热点集中在亚微米晶透明氧化铝、晶粒定向透明氧化铝以及固态晶体生长法制备氧化铝单晶。通过提高氧化铝的纯度、致密度以及合理的调控显微结构，可以显著提高氧化铝陶瓷的透光性。最近的关于透明氧化铝陶瓷的烧结技术，采用热等静压(HIP)、放电等离子(SPS)等特种烧结工艺可以制备出亚微米晶的高性能透明氧化铝陶瓷。

烧结是把粉状物料转变为致密体，是一种传统的工艺过程，人们很早就利用这个工艺来生产陶瓷、粉末冶金、耐火材料、超高温材料等。从古代的秦砖汉瓦到现代的精细陶瓷，无一例外均使用烧结工艺获得制品。当原料配方、粉体粒度、成型等工序完成以后，烧结是使材料获得预期的显微结构以使材料性能充分发挥的关键工序。

一般说来，粉体经过成型后，通过烧结得到的致密体是一种多晶材料，其显微结构由晶体、玻璃体和气孔组成。烧结过程直接影响显微结构中晶体尺寸和分布、气孔尺寸及晶界形状和分布。无机材料的性能不仅与材料组成(化学组成和矿物组成)有关，还与材料的显微结构有密切关系。

本章重点讨论粉末烧结过程的现象和机理，介绍烧结的各种因素对控制和改进材料的性能的影响。

## 12.1 烧 结 概 论

1. 烧结定义

粉料成型后形成具有一定外形的坯体，坯体内一般包含百分之几十气体(35%～60%)而颗粒之间只有点接触，在高温下颗粒间接触面积扩大、颗粒聚集、颗粒中心距逼近，逐渐形成晶界，气孔形状变化，体积缩小，从连通的气孔变成各自孤立的气孔并逐渐缩小，以致最后大部分甚至全部气孔从晶体中排除，这就是烧结所包含的主要物理过程(图 8.1)。这些物

理过程随烧结温度的升高而逐渐推进。

烧结体宏观上出现体积收缩、致密度提高和强度增加，因此烧结程度可以用坯体收缩率、气孔率、吸水率或烧结体密度与理论密度之比(相对密度)等指标来表示。同时粉末压块的性质也随这些物理过程的进展而出现坯体收缩、气孔率下降、致密度提高、强度增加、电阻率下降等变化，如图 12.2 所示。

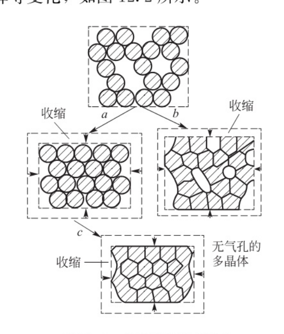



**图 12.1　烧结现象示意图**

*a*—颗粒聚集；*b*—开口堆积体中颗粒中心逼近；
*c*—封闭堆积体中颗粒中心逼近

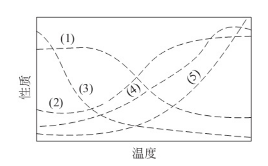



**图 12.2　烧结温度对气孔率(1)、密度(2)、电阻(3)、强度(4)、晶粒尺寸(5)的影响**

宏观定义：粉体原料经过成型、加热到低于熔点的温度，发生固结、气孔率下降、收缩加大、致密度提高、晶粒增大，变成坚硬的烧结体，这个现象称为烧结。

微观定义：固态中分子(或原子)间存在相互吸引，通过加热使质点获得足够的能量进行迁移，使粉末体产生颗粒粘结，产生强度并导致致密化和再结晶的过程称为烧结。

2. 烧结有关的概念

(1) 烧成。在多相系统内产生一系列物理和化学变化，如脱水、坯体内气体分解、多相反应和熔融、溶解、烧结等。烧成是在一定的温度范围内烧制成致密体的过程。

(2) 烧结。粉料经加热而致密化的简单物理过程，不包括化学变化。烧结仅仅是烧成过程的一个重要部分。烧结是在低于固态物质的熔融温度下进行的。

(3) 熔融。固体融化成熔体过程。烧结和熔融这两个过程都是由原子热振动而引起的，但熔融时全部组元都转变为液相，而烧结时至少有一组元是处于固态。

(4) 烧结温度($T_s$)和熔点($T_m$)的关系。

金属粉末：$T_s \approx (0.3 \sim 0.4) T_m$；盐类：$T_s \approx 0.57 T_m$；硅酸盐：$T_s \approx 0.8 \sim 0.9 T_m$。

(5) 烧结与固相反应的区别。

相同点：这两个过程均在低于材料熔点或熔融温度之下进行的，并且在过程的自始至终都至少有一相是固态。

不同点：固相反应发生化学反应。在固相反应中必须至少有两组元参加，如 A 和B，最后生成化合物 AB。AB 结构与性能不同于 A 与 B。

烧结不发生化学反应。烧结可以只有单组元，也可以两组元参加，但两组元并不发生化

学反应，仅仅是在表面能驱动下，由粉体变成致密体。烧结体除可见的收缩外，微观晶相组成并未变化，仅仅是晶相显微组织上排列致密和结晶程度更完善。当然随着粉末体变为致密体，物理性能也随之有相应的变化。实际生产中往往不可能是纯物质的烧结，烧结、固相反应往往是同时穿插进行的。

例如纯氧化铝烧结时，除了为促使烧结而人为地加入一些添加剂外，往往"纯"原料氧化铝中还或多或少含有杂质。少量添加剂与杂质的存在，就出现了烧结的第二组元、甚至第三组元，因此固态物质烧结时，就会同时伴随发生固相反应或局部熔融出现液相。

3. 烧结过程推动力

粉末状物料经压制成型后，颗粒之间仅仅是点接触，可以不通过化学反应而紧密结合成坚硬的物体，这一过程必然有一推动力在起作用。烧结过程推动力是能量差、压力差、空位差。

1）能量差

粉状物料的表面能与多晶烧结体的晶界能之差称为能量差，粉状物料的表面能大于多晶烧结体的晶界能，这就是烧结的推动力。

粉料在粉碎与研磨过程中消耗的机械能以表面能形式储存在粉体中，又由于粉碎引起晶格缺陷，表面积大而使粉体具有较高的活性，粉末体与烧结体相比是处在能量不稳定状态。任何系统降低能量是一种自发趋势，近代烧结理论的研究认为，粉体经烧结后，晶界能取代了表面能，这是多晶材料稳定存在的原因。

粒度为 1$\mu$m 的材料烧结时所发生的自由能降低约 8.3J/g。而 $\alpha$-石英转变为 $\beta$-石英时能量变化为 1.7kJ/mol，一般化学反应前后能量变化超过 200kJ/mol。因此烧结推动力与相变和化学反应的能量相比还是极小的。烧结不能自发进行，必须对粉体加以高温才能促使粉末体转变为烧结体。

常用 $\gamma_{GB}$晶界能和 $\gamma_{SV}$表面能之比值来衡量烧结的难易，某材料 $\gamma_{GB}/\gamma_{SV}$愈小愈容易烧结，反之难烧结。为了促进烧结，必须使 $\gamma_{SV}>\gamma_{GB}$。一般 $Al_2O_3$ 粉的表面能约为 1J/m$^2$，而晶界能为 0.4J/m$^2$，两者之差较大，比较易烧结。而一些共价键化合物如 $Si_3N_4$、SiC、AlN 等，它们的 $\gamma_{GB}/\gamma_{SV}$之比值高，烧结推动力小，因而不易烧结。清洁的 $Si_3N_4$ 粉末 $\gamma_{SV}$为1.8J/m$^2$，但它极易在空气中被氧污染而使 $\gamma_{SV}$降低；同时由于共价键材料原子之间强烈的方向性而使 $\gamma_{GB}$增高。固体表面能一般不等于表面张力，但当界面上原子排列是无序的或在高温下烧结时，这两者仍可当作数值相同来对待。

2）压力差

颗粒弯曲的表面上存在压力差。粉末体紧密堆积以后，颗粒间仍有很多细小气孔通过，在这些弯曲的表面上由于表面张力的作用而造成的压力差为：

$$\Delta P=2\gamma/r \tag{12-1}$$

式中，$\gamma$ 为粉末体表面张力；$r$ 为粉末球形半径。

若为非球形曲面，可用两个主曲率 $r_1$ 和 $r_2$ 表示：

$$\Delta P=\gamma\left(\frac{1}{r_1}+\frac{1}{r_2}\right) \tag{12-2}$$

以上两个公式表明，弯曲表面上的附加压力与球形颗粒（或曲面）曲率半径成反比，与粉料表面张力成正比。由此可见，粉料越细，由曲率而引起的烧结动力越大。

若Cu粉颗粒，其半径 $r=10^{-4}$ cm，表面张力 $\gamma=1.5$N/m，由(12－2)式可以算得 $\Delta P=2\gamma/r=3\times10^6$ J/m。由此可引起体系每摩尔自由能变化为：$\Delta G=V\Delta P=7.1\text{cm}^3/\text{mol}\times3\times10^6$ J/m＝21.3J/mol。由此可见，烧结中由于表面能而引起的推动力还是很小的。

3) 空位差

颗粒表面上的空位浓度与内部的浓度差之差称为空位差。颗粒表面上的空位浓度一般比内部空位浓度为大，二者之差可以由式(12－3)描述：

$$\Delta c=\frac{\gamma\delta^3}{\rho RT}c_0 \tag{12-3}$$

式中，$\Delta c$ 为颗粒内部与表面的空位差；$\gamma$ 为表面能；$\delta^3$ 空位体积；$\rho$ 曲率半径；$c_0$ 为平表面的空位浓度。这一浓度差导致内部质点向表面扩散，推动质点迁移，可以加速烧结。

4. 烧结模型

烧结是一个古老的工艺过程，但关于烧结现象及其机理的研究还是从1922年才开始的。1949年，库津斯基(G. C. Kuczynski)提出孤立的两个颗粒或颗粒与平板的烧结模型，为研究烧结机理开拓了新的方法。双球模型便于测定原子的迁移量，从而更易于定量地掌握烧结过程并为进一步研究物质迁移的各种机理奠定基础。库津斯基提出粉末压块是由等径球体作为模型。随着烧结的进行，各接触点处开始形成颈部，并逐渐扩大，最后烧结成一个整体。由于各颈部所处的环境和几何条件相同，所以只需确定两个颗粒形成的颈部的成长速率就基本代表了整个烧结初期的动力学关系。

在烧结时，由于传质机理各异而引起颈部增长的方式不同，因此双球模型的中心距可以有两种情况：一种中心距不变，如图12.3(a)所示；另一种中心距缩短，如图12.3(b)所示。图12.3介绍了三种模型，并列出由简单几何关系计算得到的颈部曲率半径 $\rho$、颈部体积 $V$、颈部表面积 $A$ 与颗粒半径 $r$ 和接触颈部半径 $x$ 之间的关系(假设烧结初期 $r$ 变化很小，$x\gg\rho$)。

描述烧结程度或速率一般用颈部生长率 $x/r$ 和烧结收缩率 $\Delta L/L_0$ 来表示，因实际测量 $x/r$ 比较困难，故常用烧结收缩率 $\Delta L/L_0$ 来表示烧结的速率。对于模型(a)虽然存在颈部生长率 $x/r$，但烧结收缩率 $\Delta L/L_0=0$；对于模型(b)，烧结时两球靠近，中心距缩短，设两球中心之间缩短的距离为 $\Delta L$，如图所12.4所示。则：

$$\frac{\Delta L}{L_0}=\frac{r-(r+\rho)\cos\varphi}{r} \tag{12-4}$$

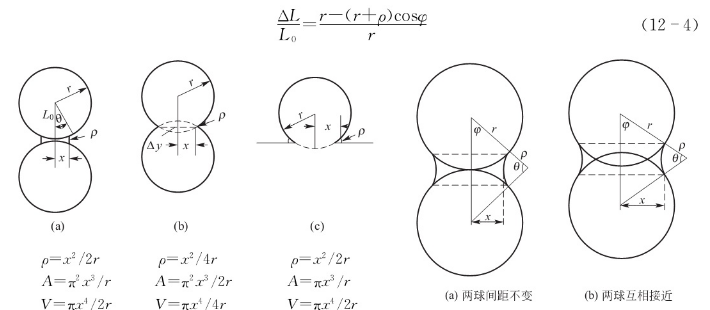



图12.3 烧结模型

图12.4 两球颈部生长示意图

式中，$L_0$ 为两球初始时的中心距离，烧结初期很小，则式(12－4)变为

$$\frac{\Delta L}{L_0}=\frac{r-r-\rho}{r}=-\frac{\rho}{r}=-\frac{x^2}{4r^2} \tag{12－5}$$

式中的负号表示 $\Delta L/L_0$ 是一个收缩过程，所以式(12－5)可写成

$$\frac{\Delta L}{L_0}=-\frac{x^2}{4r^2} \tag{12－6}$$

以上三个模型对烧结初期一般是适用的，但随烧结的进行，球形颗粒逐渐变形，因此在烧结中、后期应采用其他模型。

## 12.2 固 相 烧 结

单一粉末体的烧结常常属于典型的固相烧结，没有液相参与。固相烧结的主要传质方式有：蒸发-凝聚传质、扩散传质和塑性流变。

### 12.2.1 蒸发-凝聚传质

固体颗粒表面曲率不同，在高温时必然在系统的不同部位有不同的蒸气压。质点通过蒸发，再凝聚实现质点的迁移，促进烧结。这种传质过程仅仅在高温下蒸气压较大的系统内进行，如氧化铅、氧化铍和氧化铁的烧结。这是烧结中定量计算最简单的一种传质方式，也是了解复杂烧结过程的基础。

蒸发-凝聚传质采用的模型如图 12.5 所示。在球形颗粒表面有正曲率半径，而在两个颗粒联接处有一个小的负曲率半径的颈部，根据开尔文公式(式(12－7))可以得出，物质将从蒸气压高的凸形颗粒表面蒸发，通过气相传递而凝聚到蒸气压低的凹形颈部，从而使颈部逐渐被填充。

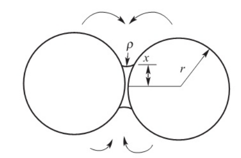


图 12.5　蒸发-凝聚传质模型

$$\ln P_1/P_0=\frac{\gamma \mathrm{M}}{\mathrm{dRT}}\left(\frac{1}{\rho}+\frac{1}{\mathrm{x}}\right) \tag{12－7}$$

式中，$P_1$ 为曲率半径为 $\rho$ 处的蒸气压；$P_0$ 为球形颗粒表面蒸气压；$\gamma$ 为表面张力；$d$ 为密度。

式(12－7)反映了蒸发-凝聚传质产生的原因(曲率半径差别)和条件(颗粒足够小时压差才显著)。同时也反映了颗粒曲率半径与相对蒸气压差的定量关系。只有当颗粒半径在 10$\mu$m 以下，蒸气压差才较明显地表现出来。而在 5$\mu$m 以下时，由曲率半径差异而引起的压差已十分显著，因此一般粉末烧结过程较合适的粒度至少为 10$\mu$m。

由于压力差 $P_0-P_1$ 是很小的，由高等数学可知，当 $y$ 充分小时，$\ln(1+y)\approx y$。所以

$$\ln P_1/P_0=\ln\left(1+\frac{\Delta P}{P_0}\right)\approx \Delta P/P_0$$

又由于 $x\gg\rho$，所以式(12－7)又可写作

$$\Delta P=\frac{M\gamma P_0}{\mathrm{dRT}}\cdot\frac{1}{\rho} \tag{12－8}$$

式中，$\Delta P$ 为负曲率半径颈部和接近于平面的颗粒表面上的饱和蒸气压之间的压差。

根据气体分子运动论可以推出物质在单位面积上凝聚速率正比于平衡气压和大气压差的朗格缪尔(Langmuir)公式：

$$U_m = \alpha\left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{1/2} \cdot \Delta P \tag{12-9}$$

式中，$U_m$ 为凝聚速率 [g/(cm$^2$ · s)]；$\alpha$ 为调节系数，其值接近于 1。

当凝聚速率等于颈部体积增加时，即有

$$U_m \cdot A/d = \mathrm{d}V/\mathrm{d}t \tag{12-10}$$

在烧结模型图 12.3(a)中，相应的颈部曲率半径 $\rho$、颈部表面积 $A$ 和体积 $V$ 代入式(12-10)，并将式(12-9)代入式(12-10)，得

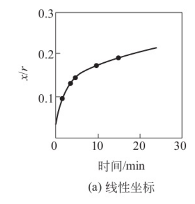
$$\frac{\gamma M P_0}{d\rho RT}\left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{1/2} \cdot \frac{\pi x^3}{r} \cdot \frac{1}{d} = \frac{d\left(\frac{\pi x^4}{2r}\right)}{\mathrm{d}x}\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} \tag{12-11}$$

将式(12-11)移项并积分，可以得到球形颗粒接触面积颈部生长速率关系式：

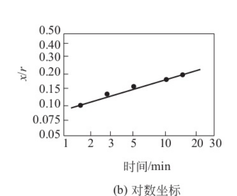
$$x/r = \left[\frac{3\sqrt{\pi}\gamma M^{3/2} P_0}{\sqrt{2} R^{3/2} T^{3/2} d^2}\right]^{1/3} r^{-2/3} \cdot t^{1/3} \tag{12-12}$$

此方程得出了颈部半径 $x$ 和影响生长速率的其他变量($r$，$P_0$，$t$)之间的相互关系。

从式(12-12)可见，接触颈部的生长 $x/r$ 随时间 $t$ 的 1/3 次方而变化。在烧结初期可以观察到这样的速率规律，如图 12.6(b)所示，可见颈部增长只在开始时比较显著，随着烧结的进行，颈部增长很快就停止了，因此对这类传质过程用延长烧结时间不能达到促进烧结的效果。从工艺控制考虑，两个重要的变量是原料起始粒度 $r$ 和烧结温度($T$)。粉末的起始粒度越小，烧结速率越大。由于蒸气压($P_0$)随温度而呈指数地增加，因而提高温度对烧结有利。



(a) 线性坐标



(b) 对数坐标

**图 12.6　氯化钠在 750℃ 时球形颗粒之间颈部生长**

蒸发-凝聚传质的特点是烧结时颈部区域扩大，球的形状改变为椭圆，气孔形状改变，但球与球之间的中心距不变，也就是在这种传质过程中坯体不发生收缩。气孔形状的变化对坯体一些宏观性质有可观的影响，但不影响坯体密度。气相传质过程要求把物质加热到可以产生足够蒸气压的温度。对于几微米的粉末体，要求蒸气压最低为 $10^{-1}$ Pa 才能看出传质的效果。而烧结氧化物材料往往达不到这样高的蒸气压，如 $Al_2O_3$ 在 1200℃ 时蒸气压只有 $10^{-41}$ Pa，因而一般硅酸盐材料的烧结中这种传质方式并不多见。但有研究报导，ZnO 在 1100℃ 以上烧结和 $TiO_2$ 在 1300～1350℃烧结时，发现符合式(12-12)的烧结速率方程。

### 12.2.2　扩散传质

在大多数固体材料中，由于高温下蒸气压低，则传质更易通过固态内质点扩散过程来进行。

1）颈部应力分析

假定晶体是各向同性的。图 12.7 表示两个球形颗粒的接触颈部，从其上取一个弯曲的

曲颈基元 $ABCD$，$\rho$ 和 $x$ 为两个主曲率半径。假设指向接触面颈部中心的曲率半径 $x$ 具有正号，而颈部曲率半径 $\rho$ 为负号。又假设 $x$ 与 $\rho$ 各自间的夹角均为 $\theta$，作用在曲颈基元上的表面张力 $\vec{F}_x$ 和 $\vec{F}_\rho$ 可以通过表面张力的定义来计算。由图可见：

$$\vec{F}_x=\gamma\overline{AD}=\gamma\overline{BC},\quad \vec{F}_\rho=-\gamma\overline{AB}=-\gamma\overline{DC}$$

$$\overline{AD}=\overline{BC}=2\rho\sin\frac{\theta}{2}=2\rho\cdot\frac{\theta}{2}=\rho\theta$$

$$\overline{AB}=\overline{DC}=x\cdot\theta$$

由于 $\theta$ 很小，$\sin\theta=\theta$，因而得到

$$\vec{F}_x=\gamma\rho\theta;\quad \vec{F}_\rho=-\gamma x\theta$$

作用在垂直于 ABCD 元上的力 $\vec{F}$ 为

$$\vec{F}=2\left(\vec{F}_x\sin\frac{\theta}{2}+\vec{F}_\rho\sin\frac{\theta}{2}\right)$$

将 $\vec{F}_x$ 和 $\vec{F}_\rho$ 代入上式，并考虑 $\sin\frac{\theta}{2}\approx\frac{\theta}{2}$，可得

$$\vec{F}=\gamma\theta^2(\rho-x)$$

力除以其作用面积即得应力。$ABCD$ 元的面积 $=\overline{AB}\times\overline{BC}=\rho\theta\cdot x\theta=\rho x\theta^2$。作用在面积元上的应力 $\sigma$ 为：

$$\sigma=\vec{F}/A=\frac{\gamma\theta^2(\rho-x)}{x\rho\theta^2}=\gamma\left(\frac{1}{x}-\frac{1}{\rho}\right)$$

因为 $x\gg\rho$，所以

$$\sigma\approx-\gamma/\rho \tag{12-13}$$

式(12－13)表明作用在颈部的应力主要由 $\vec{F}_\rho$ 产生，$\vec{F}_x$ 可以忽略不计。从图 12.7 与式(12－13)可见 $\sigma_\rho$ 是张应力。两个相互接触的晶粒系统处于平衡，如果将两晶粒看作弹性球模型，根据应力分布分析可以预料，颈部的张应力 $\sigma_\rho$ 由两个晶粒接触中心处的同样大小的压应力 $\sigma_z$ 平衡，这种应力分布如图 12.8 示。

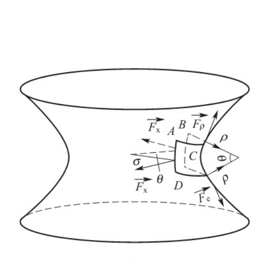



**图 12.7　作用在颈部弯曲表面上的力**

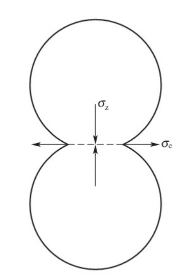



**图 12.8　作用在颈表面的应力**

若有两颗粒直径均为 2μm，接触颈部半径 $x$ 为 0.2μm，此时颈部表面的曲率半径 $\rho$ 为 0.01～0.001μm。若表面张力为 72J/cm$^2$。由式(12－13)可计算得 $\sigma_\rho\approx10^7\,\text{N/m}^2$。

综上分析可知，应力分布如下：①无应力区，即球体内部；②压应力区，两球接触的中心部位承受应力 $\sigma_z$；③张应力区，颈部承受张应力 $\sigma_\rho$。

在烧结前的粉末体如果是由同径颗粒堆积而成的理想紧密堆积，颗粒接触点上最大压应力相当于外加一个静压力。在真实系统中，由于球体尺寸不一、颈部形状不规则，堆积方式不相同等原因，使接触点上应力分布产生局部剪应力。因此在剪应力作用下可能出现晶粒彼此沿晶界剪切滑移，滑移方向由不平衡的剪应力方向而定。烧结开始阶段，在这种局部剪应力和流体静压力影响下，颗粒间出现重新排列，从而使坯体堆积密度提高，气孔率降低，但晶粒形状没有变化，颗粒重排不可能导致气孔完全消除。

2）颈部空位浓度分析

在扩散传质中要达到颗粒中心距离缩短必须有物质向气孔迁移，气孔作为空位源，空位进行反向迁移。颗粒点接触处的应力促使扩散传质中物质的定向迁移。下面通过晶粒内不同部位空位浓度的计算来说明晶粒中心靠近的机理。

在无应力的晶体内，空位浓度 $c_0$ 是温度的函数，可写作

$$c_0=\frac{n_0}{N}\exp\left(-\frac{E_V}{kT}\right) \tag{12-14}$$

式中，$N$ 为晶体内原子总数；$n_0$ 为晶体内空位数；$E_V$ 为空位生成能。

颗粒接触的颈部受到张应力，而颗粒接触中心处受到压应力。由于颗粒间不同部位所受的应力不同，不同部位形成空位所做的功也有差别。

在颈部区域和颗粒接触区域由于有张应力和压应力的存在，而使空位形成所作的附加功如下：

$$E_t=-\frac{\gamma}{\rho}\Omega=-\sigma\Omega$$

$$E_n=\frac{\gamma}{\rho}\Omega=\sigma\Omega \tag{12-15}$$

式中，$E_t$、$E_n$ 分别为颈部受张应力和压应力时，形成体积为 $\Omega$ 空位所做的附加功。

在颗粒内部未受应力区域形成空位所做功为 $E_V$。因此在颈部或接触点区域形成一个空位做功 $E'_V$ 为：

$$E'_V=E_V\pm\sigma\Omega \tag{12-16}$$

在压应力区（接触点）$E'_V=E_V+\sigma\Omega$

张应力区（颈表面）$E'_V=E_V-\sigma\Omega$

由(12-16)式可见，在不同部位形成一个空位所作的功的大小次序为：张应力区＜无应力区＜压应力区。由于空位形成功不同，因而不同区域引起空位浓度差异。

若 $[c_n]$、$[c_0]$、$[c_t]$ 分别代表压应力区、无应力区和张应力区的空位浓度。则：

$$[c_n]=\exp\left(-\frac{E'_V}{kT}\right)=\exp\left(-\frac{E_V+\sigma\Omega}{kT}\right)=[c_0]\exp\left(-\frac{\sigma\Omega}{kT}\right)$$

若：$\sigma\Omega/kT\ll1$，当 $x\to0$，$e^{-x}=1-x+\frac{x^2}{2!}-\frac{x^3}{3!}+\frac{x^4}{4!}$

则：

$$\exp\left(-\frac{\sigma\Omega}{kT}\right)=1-\frac{\sigma\Omega}{kT}$$

$$[c_n]=[c_0]\left(1-\frac{\sigma\Omega}{kT}\right) \tag{12-17}$$

$$[c_t]=[c_0]\left(1+\frac{\sigma\Omega}{kT}\right) \tag{12-18}$$

由式(12－17)和式(12－18)，可以得到表面与接触中心处之间空位浓度的最大差值 $\Delta_1[c]$：

$$\Delta_1[c]=[c_t]-[c_n]-2[c_0]\frac{\sigma\Omega}{kT} \tag{12-19}$$

由式(12－18)，可以得到颈表面与颗粒内部(没有应力区域)之间，空位浓度差值 $\Delta_2[c]$：

$$\Delta_2[c]=[c_t]-[c_n]-2[c_0]\frac{\sigma\Omega}{kT} \tag{12-20}$$

由以上计算可见，$[c_t]>[c_0]>[c_n]$ 和 $\Delta_1[c]>\Delta_2[c]$。这表明颗粒不同部位空位浓度不同，颈表面张应力区空位浓度大于晶粒内部，受压应力的颗粒接触中心空位浓度最低。空位浓度差是自颈到颗粒接触点大于颈至颗粒内部。系统内不同部位空位浓度的差异对扩散时空位的漂移方向是十分重要的。扩散首先从空位浓度最大部位(颈表面)向空位浓度最低的部位(颗粒接触点)进行。其次是颈部向颗粒内部扩散。空位扩散即原子或离子的反向扩散。因此，扩散传质时，原子或离子由颗粒接触点向颈部迁移，达到气孔充填的结果。

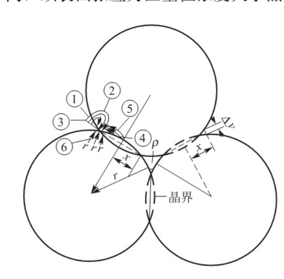



**图 12.9　烧结初期物质的迁移路线**
**(箭头表示物质扩散方向)**

3) 扩散传质分析

图 12.9 所示为烧结初期物质的迁移路线。从图中可以看到扩散可以沿颗粒表面进行，也可以沿着两颗粒之间的界面进行或在晶粒内部进行，我们分别称为表面扩散、界面扩散和体积扩散。不论扩散途径如何，扩散的终点是颈部。烧结初期物质迁移路线见表 12－1。

**表 12－1　烧结初期物质迁移路线**

| 编号 | 迁移线路 | 迁移开始点 | 迁移结束点 | 编号 | 迁移线路 | 迁移开始点 | 迁移结束点 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| ① | 表面扩散 | 表面 | 颈 | ④ | 晶界扩散 | 晶界 | 颈 |
| ② | 晶格扩散 | 表面 | 颈 | ⑤ | 晶格扩散 | 晶界 | 颈 |
| ③ | 气相扩散 | 表面 | 颈 | ⑥ | 晶格扩散 | 位错 | 颈 |

当晶格内结构基元(原子或离子)移至颈部，原来结构基元所占位置成为新的空位，晶格内其他结构基元补充新出现的空位，就这样以“接力”方式物质向内部传递而空位向外部转移。空位在扩散传质中可以在以下三个部位消失：自由表面、内界面(晶界)和位错。随着烧结进行，晶界上的原子(或离子)活动频繁，排列很不规则，因此晶格内空位一旦移动到晶界上，结构基元的排列只需稍加调整空位就易消失。随着颈部填充和颗粒接触点处结构基元的迁移出现了气孔的缩小和颗粒中心距逼近。表现在宏观上则气孔率下降和坯体的收缩。

4) 扩散传质三个阶段

扩散传质过程按烧结温度及扩散进行的程度可分为烧结初期、中期和后期三个阶段。

(1) 初期阶段。在烧结初期，表面扩散的作用较显著。表面扩散开始的温度远低于体积扩散。例如 $Al_2O_3$ 的体积扩散约在 900℃开始(即 $0.5T_m$)，表面扩散约 330℃(即 $0.26T_m$)。烧结初期坯体内有大量连通气孔，表面扩散使颈部充填(此阶段 $x/r<0.3$)，促使孔隙表面光滑和气孔球形化。由于表面扩散对孔隙的消失和烧结体的收缩无显著影响，因而这阶段坯体的气孔率大，收缩约在 1%左右。

由式(12－20)得知颈部与晶粒内部空位浓度差为$\Delta_2 c=[c_0]\sigma\Omega$，将$\sigma=\gamma/\rho$代入，得

$$\Delta c=[c_0]\gamma\Omega/\rho \tag{12-21}$$

在此空位浓度差下，每秒内从每厘米周长上扩散离开颈部的空位扩散流量$J$，可以用图解法确定并由式(12－22)给出：

$$J=4D_{\rm V}\Delta c \tag{12-22}$$

式中，$D_{\rm V}$为空位扩散系数，假如$D^*$为自扩散系数，则$D_{\rm V}=D^*/\Omega c_0$。

颈部总长度为$2\pi x$，每秒钟颈部周长上扩散出去的总体积为$J\cdot 2\pi x\cdot\Omega$，由于空位扩散速度等于颈部体积增长的速度，即：

$$J\cdot 2\pi x\cdot\Omega={\rm d}V/{\rm d}x \tag{12-23}$$

将式(12－21)、式(12－22)及(12－12)代入式(12－23)，然后积分，得

$$x/r=\left(\frac{160\gamma\Omega D^*}{kT}\right)^{1/5} r^{-3/5} t^{1/5} \tag{12-24}$$

在扩散传质时除颗粒间接触面积增加外，颗粒中心距逼近的速率为$\frac{{\rm d}(2\rho)}{{\rm d}t}=\frac{{\rm d}(x^2/2r)}{{\rm d}t}$

计算后得：

$$\frac{\Delta V}{V}=3\frac{\Delta L}{L}=3\left(\frac{5\gamma\Omega D^*}{kT}\right)^{2/5} r^{-6/5} t^{2/5} \tag{12-25}$$

式(12－24)和式(12－25)是扩散传质初期动力学公式。

在以扩散传质为主的初期烧结中，影响因素主要有以下几方面：

① 烧结时间。由于接触颈部半径$(x/r)$与时间1/5次方成正比，颗粒中心距逼近与时间2/5次方成正比。即致密化速率随时间增长而稳定下降，并产生一个明显的终点密度。从扩散传质机理可知，随细颈部扩大，曲率半径增大，传质的推动力—空位浓度差逐渐减小。因此以扩散传质为主要传质手段的烧结，用延长烧结时间来达到坯体致密化的目的是不妥当的。对这一类烧结宜采用较短的保温时间，如99.99%的$Al_2O_3$瓷保温时间1～2h，不宜过长。

② 原料的起始粒度。由式(12－24)可见，$x/r\propto r^{-3/5}$，即颈部增长约与粒度3/5方成反比。大颗粒原料在很长时间内也不能充分烧结($x/r$始终小于0.1)，而小颗粒原料在同样时间内致密化速率很高($x/r\rightarrow 0.4$)。因此在扩散传质的烧结过程中，起始粒度的控制是相当重要的。

③ 温度对烧结过程有决定性的作用。由式(12－24)和式(12－25)，温度($T$)出现在分母上，似乎温度升高，$\Delta L/L$、$x/r$会减小。但实际上温度升高，自扩散系数$D^*=D_0\exp(-Q/RT)$，扩散系数$D^*$明显增大，因此升高温度必然加快烧结的进行。

如果将式(12－24)和式(12－25)中各项可以测定的常数归纳起来，可以写成：

$$Y^p=Kt \tag{12-26}$$

式中，$Y$为烧结收缩率$\Delta L/L$；$K$为烧结速率常数；当温度不变时，界面张力$\gamma$、扩散系数$D^*$等均为常数。在此式中颗粒半径$r$也归入$K$中；$t$为烧结时间。将式(12－26)取对数，得

$$\log Y=\frac{1}{p}\log t+k' \tag{12-27}$$

用收缩率$Y$的对数和时间对数作图，应得一条直线，其截距为$k'$(截距随烧结温度升高而增加)，而斜率为$1/p$(斜率不随温度变化)。

烧结速率常数和温度关系和化学反应速率常数与温度关系一样，也服从阿仑尼乌斯方程即：

$$\ln K=A-Q/RT \tag{12-28}$$

式中，$Q$为相应的烧结过程激活能，$A$为常数。在烧结实验中通过式(12－28)可以求得

$Al_2O_3$ 烧结的扩散激活能为 690kJ/mol。

在以扩散传质为主的烧结过程中，除体积扩散外，质点还可以沿表面、界面或位错等处进行多种途径的扩散。这样相应的烧结动力学公式也不相同。库津斯基综合各种烧结过程的典型方程为：

$$\left(\frac{x}{r}\right)^n=\frac{F_T}{r^m}t \tag{12-29}$$

式中，$F_T$ 为温度的函数。在不同烧结机构中，包含不同的物理常数。例如扩散系数、饱和蒸气压、粘滞系数和表面张力等，这些常数均与温度有关。各种烧结机制的区别反映在指数 $m$ 与 $n$ 的不同上，其值见表 12-2。

**表 12-2　式(12-29)中的指数**

| 传质方式 | 粘性流动 | 蒸发-凝聚 | 体积扩散 | 晶界扩散 | 表面扩散 |
|---|---|---|---|---|---|
| $m$ | 1 | 1 | 3 | 2 | 3 |
| $n$ | 2 | 3 | 5 | 6 | 7 |

(2) 中期阶段。烧结进入中期，颗粒开始粘结，颈部扩大，气孔由不规则形状逐渐变成由三个颗粒包围的圆柱形管道，气孔相互连通，晶界开始移动，晶粒正常生长。这一阶段以晶界和晶格扩散为主。坯体气孔率降低为 5%，收缩达 80%～90%。

经过初期烧结后，由于颈部生长使球形颗粒逐渐变成多面体形。此时晶粒分布及空间堆积方式等均很复杂，使定量描述更为困难。科布尔(Coble)提出一个简单的多面体模型。他假设烧结体此时由众多个十四面体堆积而成的。十四面体顶点是四个晶粒交汇点，每个边是三个晶粒交界线，它相当于圆柱形气孔通道，成为烧结时的空位源。空位从圆柱形空隙向晶粒接触面扩散，而原子反向扩散使坯体致密。

Coble 根据十四面体模型确定烧结中期坯体气孔率($P_c$)随烧结时间($t$)变化的关系式：

$$\mathrm{P_c}=\frac{10\pi D^*\Omega\gamma}{KTL^3}(t_f-t) \tag{12-30}$$

式中，$L$ 为圆柱形空隙的长度，$t$ 为烧结时间，$t_f$ 为烧结进入中期的时间。由式(12-30)可见，烧结中期气孔率与时间 $t$ 成一次方关系，因而烧结中期致密化速率较快。

(3) 后期阶段。烧结进入后期，气孔已完全孤立，气孔位于四个晶粒包围的顶点。晶粒已明显长大。坯体收缩达 90%～100%。

由十四面体模型来看，气孔已由圆柱形孔道收缩成位于十四面体的 24 个顶点处的孤立气孔。根据此模型 Coble 导出后期孔隙率为：

$$P_t=\frac{6\pi D^*\cdot\gamma\Omega}{\sqrt{2}KTL^3}(t_f-t) \tag{12-31}$$

上式表明，烧结中期和后期并无显著差异，当温度和晶粒尺寸不变时，气孔率随烧结时间而线性地减少。烧结后期坯体密度与时间近似呈直线关系。

## 12.3　液 相 烧 结

### 1. 液相烧结的特点

凡有液相参加的烧结过程称为液相烧结。

由于粉末中总含有少量杂质，因而大多数材料在烧结中都会或多或少地出现液相。即使在没有杂质的纯固相系统中，高温下还会出现“接触”熔融现象。因而纯粹的固相烧结实际上不易实现。在无机材料制造过程中，液相烧结的应用范围很广泛。如长石质瓷、水泥熟料、高温材料(如氮化物、碳化物)等都采用液相烧结。

液相烧结与固相烧结的共同之点是烧结的推动力都是表面能。烧结过程也是由颗粒重排、气孔充填和晶粒生长等阶段组成。不同点是由于流动传质速率比扩散传质快，因而液相烧结致密化速率高，可使坯体在比固相烧结温度低得多的情况下获得致密的烧结体。此外，液相烧结过程的速率与液相数量、液相性质(粘度和表面张力等)、液相与固相润湿情况、固相在液相中的溶解度等等有密切的关系。因此影响液相烧结的因素比固相烧结更为复杂，为定量研究带来困难。液相烧结根据液相数量及液相性质可分为两类三种情况，见表 12－3。

**表 12－3　液相烧结类型**

| 类型 | 条件 | 液相数量 | 烧结模型 | 传质方式 |
|---|---|---|---|---|
| Ⅰ | $\theta_{LS}>90°$，$C=0$ | 少 | 双球 | 扩散 |
| Ⅱ | $\theta_{LS}<90°$，$C>0$ | 少 | Kingery* | 溶解-沉淀 |
| | | 多 | LSW** | |

注：$\theta_{LS}$为固液润湿角；$C$为固相在液相中的溶解度。

* Kingery(金格尔)液相烧结模型：在液相量较少时，溶解-沉淀传质过程发生在晶粒接触界面处溶解，通过液相传递扩散到球形晶粒自由表面上沉积。** LSW(Lifshitz－Slyozow－Wagner)模型：当坯体内有大量液相而且晶粒大小不等时，由于晶粒间曲率差异致使小晶粒溶解通过液相传质到大晶粒上沉积。

2. *流动传质*

1) 粘性流动

(1) 粘性流动传质。在液相烧结时，由于高温下粘性液体(熔融体)出现牛顿型流动而产生的传质称为粘性流动传质(或粘性蠕变传质)。在高温下依靠粘性液体流动而致密化是大多数硅酸盐材料烧结的主要传质过程。

粘性蠕变是通过粘度系数($\eta$)把粘性蠕变速率与应力联系起来：

$$\varepsilon=\sigma/\eta \tag{12-32}$$

式中，$\varepsilon$ 为粘性蠕变速率；$\sigma$ 为应力。由计算可得烧结系统的宏观黏度系数 $\eta=KTd^2/(8D^*\Omega)$，其中 $d$ 为晶粒尺寸，因而 $\varepsilon$ 写作：

$$\varepsilon=8D^*\Omega\sigma/KTd^2 \tag{12-33}$$

对于无机材料粉体的烧结，将典型数据代式(12－33)($T=2000$K，$D^*=10^{-9}\text{cm}^2/\text{s}$，$\Omega=1\times10^{-24}\text{cm}^3$)可以发现，当扩散路程分别为 0.01、0.1、1 和 10$\mu$m 时，对应的宏观黏度分别为 $10^8$、$10^{10}$、$10^{13}$和 $10^{14}$dPa·s，而烧结时宏观黏度系数的数量级为 $10^8\sim10^9$dPa·s，由此推测在烧结时粘性蠕变传质起决定性作用的仅限于路程为 0.01～0.1$\mu$m 数量级的扩散，即通常限于晶界区域或位错区域，尤其是在无外力作用下，烧结晶态物质形变只限于局部区域。如图 12.10 所示，粘性蠕变使空位通过对称晶界上的刃型位错攀移而湮没。然而当烧结体内出现液相时，由于液相中扩散系数比结晶体中大几个数量级，因而整排原子的移动甚至整个颗粒的形变也是能发生的。



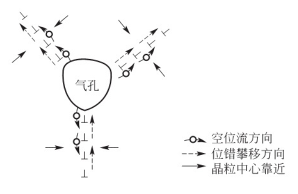



**图 12.10　空位通过对称晶界上的刃型位错攀移而湮没**

(2) 粘性流动初期。在高温下物质的粘性流动可以分为两个阶段。首先是相邻颗粒接触面增大，颗粒粘结直至孔隙封闭，然后封闭气孔的粘性压紧，残留闭气孔逐渐缩小。

弗伦克尔导出粘性流动初期颈部增长公式：

$$x/r=\left(\frac{3\gamma}{2\eta}\right)^{\frac{1}{2}}r^{-\frac{1}{2}}t^{\frac{1}{2}} \tag{12-34}$$

式中，$r$ 为颗粒半径；$x$ 为颈部半径；$\eta$ 为黏度系数；$\gamma$ 为液-气表面张力；$t$ 为烧结时间。

由颗粒间中心距逼近而引起的收缩是：

$$\Delta V/V=3\Delta L/L=\frac{9\gamma}{4\eta r}t \tag{12-35}$$

上式说明收缩率正比于表面张力，反比于黏度和颗粒尺寸。

(3) 粘性流动全过程的烧结速率公式。随着烧结进行，坯体中的小气孔经过长时间烧结后，会逐渐缩小形成半径为 $r$ 的封闭气孔。这时，每个闭口气孔内部有一个负压力等于一$2\gamma/r$，相当于作用在压块外面使其致密的一个相等的正压。麦肯基(J. K. Machenzie)等推导了带有相等尺寸的孤立气孔的粘性流动坯体内的收缩率关系式。设 $\theta$ 为相对密度，即体积密度/理论密度，$n$ 为单位体积内气孔的数目。$n$ 与气孔尺寸 $r_0$ 及 $\theta$ 有以下关系：

$$n\frac{4}{3}\pi r_0^3=\frac{\text{气孔体积}}{\text{固体体积}}=\frac{\text{总体积}-\text{固体体积}}{\text{固体体积}}=\frac{\text{总体积}}{\text{固体体积}}-1=\frac{\text{总质量}}{\text{体积密度}}\cdot\frac{\text{密度}}{\text{总质量}}-1=\frac{1}{\theta}-1=\frac{1-\theta}{\theta} \tag{12-36}$$

$$n^{\frac{1}{3}}=\left(\frac{1-\theta}{\theta}\right)^{\frac{1}{3}}\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{1}{3}}\frac{1}{r_0} \tag{12-37}$$

由此可以得出此阶段烧结时相对密度变化速率：

$$\frac{d\theta}{dt}=\frac{3}{2}\left(\frac{4\pi}{3}\right)^{\frac{1}{3}}n^{\frac{1}{3}}\frac{\gamma}{r\eta}(1-\theta)^{\frac{2}{3}}\theta^{\frac{1}{3}} \tag{12-38}$$

将式(12－36)代入，并取 $0.41\gamma=\gamma_0$，得：

$$d\theta/dt=\frac{3}{2}\frac{\gamma}{r_0\eta}(1-\theta) \tag{12-39}$$

式(12－39)是适合粘性流动传质全过程的烧结速率公式。此式表明黏度越小，颗粒半径 $r$ 越小，烧结就越快。图 12.11 是钠钙硅酸盐玻璃在不同温度下相对密度和时间的关系，图中实线由式(12－39)计算而得。起始烧结速率用虚线表示，它们由式(12－35)计算而得。由图可见随温度升高，因黏度降低而导致致密化速率迅速提高。图中圆点是实验结果，与实线很吻合，说明式(12－39)是能用于粘性流动的致密化过程。

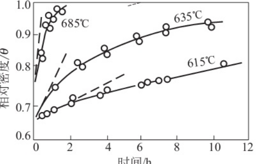



**图 12.11　钠钙硅酸盐玻璃在不同温度下的致密化**

由粘性流动传质动力学公式可以看出决定烧结速率的主要三个参数是：颗粒起始粒径、黏度和表面张力。颗粒尺寸从 10μm 减小至 1μm，烧结速率增大 10 倍。黏度和黏度随温度的迅速变化是需要控制的最重要因素。一个典型钠钙硅玻璃，

若温度变化100℃，黏度约变化1000倍。如果某坯体烧结速率太低，可以采用加入液相黏度较低的组分来提高。对于常见的硅酸盐玻璃其表面张力不会因组分变化而有很大的改变。

2）塑性流动

当坯体中液相含量很少时，高温下流动传质不能看成是纯牛顿型流动，而是属于塑性流动型。也即只有作用力超过屈服值($f$)时，流动速率才与作用的剪应力成正比。此时式(12－39)改变为

$$\frac{d\theta}{dt}=\frac{3\gamma}{2\eta}\frac{1}{r}(1-\theta)\left[1-\frac{f_r}{\sqrt{2}\gamma}\ln\left(\frac{1}{1-\theta}\right)\right] \tag{12-40}$$

式中，$\eta$为作用力超过$f$时液体的黏度；$r$为颗粒原始半径。$f$值愈大，烧结速率愈低。当屈服值$f=0$时，式(12－40)即为式(12－39)。当方括号中的数值为零时，$d\theta/dt$也趋于零，此时即为终点密度。为了尽可能达到致密烧结，应选择最小的$r$、$\eta$和较大的$\gamma$。

在固相烧结中也存在塑性流动，在烧结早期，表面张力较大，塑性流动可以靠位错的运动来实现；而烧结后期，在低应力作用下靠空位自扩散而形成粘性蠕变，高温下发生的蠕变是以位错的滑移或攀移来完成的。塑性流动机理目前应用在热压烧结的动力学过程是很成功的。

### 3. 溶解-沉淀传质

1）溶解-沉淀传质概念、发生条件和推动力

在有固液两相的烧结中，当固相在液相中有可溶性，这时烧结传质过程就由部分固相溶解而在另一部分固相上沉积，直至晶粒长大和获得致密的烧结体。发生溶解-沉淀传质的条件有：①显著数量的液相；②固相在液相内有显著的可溶性；③液相润湿固相。

溶解-沉淀传质过程的推动力仍是颗粒的表面能，只是由于液相润湿固相，每个颗粒之间的空间都组成一系列毛细管，表面张力以毛细管力的方式使颗粒拉紧，毛细管中的熔体起着把分散在其中的固态颗粒结合起来的作用。微米级颗粒之间有0.1～1μm直径的毛细管，如果其中充满硅酸盐液相，毛细管压力达1.23～12.3MPa。可见毛细管压力所造成的烧结推动力是很大的。

2）溶解-沉淀传质过程

(1) 过程1——颗粒重排。随烧结温度升高，出现足够数量的液相。分散在液相中的固体颗粒在毛细管力作用下，颗粒相对移动，发生重新排列，颗粒的堆积更紧密。被薄的液膜分开的颗粒之间搭桥，在那些点接触处有高的局部应力，导致塑性变形和蠕变，促进颗粒进一步重排。

颗粒在毛细管力作用下，通过粘性流动或在一些颗粒间接触点上由于局部应力的作用而进行重新排列，结果得到了更紧密的堆积。在这阶段可粗略地认为，致密化速率与粘性流动相应，线收缩与时间约略地呈线性关系。

$$\Delta L/L_0 \propto t^{1+x} \tag{12-41}$$

式中指数$1+x$的意义是约大于1，这是考虑到烧结进行时，被包裹的小尺寸气孔减小，作为烧结推动力的毛细管压力增大，所以略大于1。

颗粒重排对坯体致密度的影响取决于液体的数量。如果液相数量不足，则液相既不能完全包围颗粒，也不能填充粒子间空隙。当液相由甲处流到乙处后，在甲处留下空隙，这时能产生颗粒重排但不足以消除气孔。当液相数量超过颗粒边界薄层变形所需的量时，在重排完

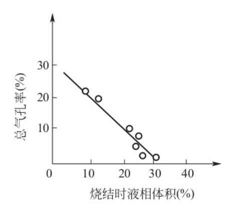



**图 12.12　黏土煅烧时的液相含量和气孔率的关系**

成后，固体颗粒占总体积的60%～70%，多余液相可以进一步通过流动传质、溶解-沉淀传质达到填充气孔的目的。这样可使坯体在这一阶段的烧结收缩率达总收缩率的60%以上。图12.12表示液相含量和气孔率的关系。

颗粒重排促进致密化的效果还与固-液两面角及固-液润湿性有关。当两面角愈大，熔体对固体的润湿性愈差时，对致密化愈是不利。

(2) 过程2——溶解-沉淀。由于较小的颗粒或颗粒接触点处溶解，通过液相传质在较大的颗粒或颗粒的自由表面上沉积，从而出现晶粒长大和晶粒形状的变化，同时颗粒不断进行重排而致密化。

溶解-沉淀传质根据液相数量不同可以有金格尔(Kingery)模型(颗粒在接触点处溶解到自由表面上沉积)或LSW模型(小晶粒溶解至大晶粒处沉淀)。其原理都是由于颗粒接触点处(或小晶粒)在液相中的溶解度大于自由表面(或大晶粒)处的溶解度。这样就在两个对应部位上产生化学位梯度 $\Delta\mu$。$\Delta\mu = RT\ln a/a_0$，$a$ 为凸面处(或小晶粒处)离子活度，$a_0$ 为平面(或大晶粒)离子活度。化学位梯度使物质发生迁移，通过液相传递而导致晶粒生长和坯体致密化。

金格尔运用与固相烧结动力学公式类似的方法并作了合理的分析导出溶解-沉淀过程收缩率为(按图12.3b模型)：

$$\Delta L/L = \Delta\rho/r = \left(\frac{K\gamma_{LV}\delta DC_0V_0}{RT}\right)^{1/3} r^{-4/3} t^{1/3} \tag{12-42}$$

式中，$\Delta l$ 为中心距收缩的距离；$K$ 为常数；$\gamma_{LV}$ 为液-气表面张力；$D$ 为被溶解物质在液相中的扩散系数；$\delta$ 为颗粒间液膜厚度；$C_0$ 为固相在液相中的溶解度；$V_0$ 为液相体积；$r$ 为颗粒起始粒度；$t$ 为烧结时间。

式(12-42)中 $\gamma_{LV}$、$\delta$、$D$、$C_0$、$V_0$ 均是与温度有关的物理量，因此当烧结温度和起始粒度固定以后，式(12-42)可写为

$$\Delta L/L = K\gamma^{-4/3} \cdot t^{\gamma 3} \tag{12-43}$$

由式(12-42)、式(12-43)可以看出溶解-沉淀致密化速率约略与时间 $t$ 的1/3次方成正比。影响溶解-沉淀传质过程的因素还有颗粒起始粒度、粉末特性(溶解度、润湿性)、液相数量、烧结温度等。由于固相在液相中的溶解度、扩散系数以及固液润湿性等目前几乎没有确切数值可以利用，因此液相烧结的研究远比固相烧结更为复杂。

图12.13列出MgO+2wt%高岭土在1730℃时测得的 $\lg\Delta L/L \sim \lg t$ 关系图。由图可以明显看出液相烧结三个不同的传质阶段。开始阶段直线斜率约为1，符合颗粒重排过程即式(12-41)；第二阶段：直线斜率约为1/3，符合式(12-42)即为溶解-沉淀传质过程；最后阶段曲线趋于水平，说明致密化速率更缓慢，坯体已接近终点密度。此时在高温反应产生的气泡包入液相形成封闭气孔，只有依靠扩散传质充填气孔。若气孔内气体不溶入液相，则随着烧结温度升高，气泡内气压增高，抵消了表面张力的作用，烧结就停止了。

从图中还可以看出，在这类烧结中，起始粒度对促进烧结有显著作用。图中粒度是 $A>B>C$，而 $\Delta L/L$ 是 $C<B<A$。溶解-沉淀传质中，金格尔模型与LSW模型两种机理在烧结速率上的差异为：

$$(\mathrm{d}V/\mathrm{d}t)_K : (\mathrm{d}V/\mathrm{d}t)_{LSW} = (\delta/h) : 1$$

式中，$\delta$ 为两颗粒间液膜厚度，一般估计约为 $10^{-3}\ \mu m$；$h$ 为两颗粒中心相互接近程度，$h$ 随烧结进行很快达到和超过 $1\mu m$，因此 LSW 机理烧结速率往往比金格尔机理大几个数量级。

4. 各种传质机理分析比较

在本章中分别讨论了四种烧结传质过程，在实际的固相或液相烧结中，这四种传质过程可以单独进行或几种传质同时进行。但每种传质的产生都有其特有的条件。表 12-4 列出了各种传质产生原因、条件、特点等综合比较。

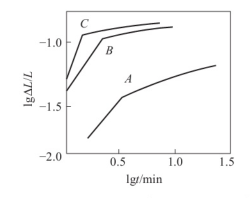



**图 12.13　MgO+2wt%高岭土在 1730℃下烧结的情况(烧结前 MgO 粒度：A=3μm；B=1μm；C=0.52μm)**

**表 12-4　各种传质产生原因、条件、特点等综合比较**

| 传质方式 | 蒸发-凝聚 | 扩　散 | 流　动 | 溶解-沉淀 |
|---|---|---|---|---|
| 原因 | 压力差 $\Delta P$ | 空位浓度差 $\Delta C$ | 应力-应变 | 溶解度差 $\Delta C$ |
| 条件 | $\Delta P>1\sim10\text{Pa}$<br>$r<10\mu m$ | $\Delta C>\frac{n_o}{N}$<br>$r<5\mu m$ | 黏性流动 $\eta$ 小塑性流动 $\tau>f$ | 1. 可观的液相量<br>2. 固相在液相中<br>3. 溶解度大固-液润湿 |
| 特点 | 1. 凸面蒸发——凹面凝聚<br>2. $\Delta L/L=0$ | 1. 空位与结构基元相对扩散<br>2. 中心距缩短 | 1. 流动同时引起颗粒重排<br>2. 致密化速率最高 | 1. 接触点溶解到平面上沉积，小晶粒处溶解到大晶粒沉积<br>2. 传质同时又是晶粒生长过程 |
| 公式 | $\frac{x}{r}=Kr^{-2/3}t^{1/3}$<br>$\Delta L/L=0$ | $\frac{x}{r}=Kr^{-3/5}t^{1/5}$<br>$\Delta L/L=Kr^{-6/5}t^{2/5}$ | $\mathrm{d}\theta/\mathrm{d}t=K(1-\theta)/r$<br>$\Delta L/L=\frac{3}{4}\frac{\gamma}{\eta r}t$ | $x/r=Kr^{-2/3}t^{1/6}$<br>$\Delta L/L=Kr^{-4/3}t^{1/3}$ |
| 工艺控制 | 温度(蒸气压)<br>粒度 | 温度(扩散系数)<br>粒度 | 黏度<br>粒度 | 粒度<br>温度(溶解度)<br>黏度<br>液相数量 |

从固相烧结和液相烧结过程传质机理的讨论可以看出，烧结无疑是一个很复杂的过程。前面的讨论主要是限于单元纯固相烧结或纯液相烧结，并假定在高温下不发生固相反应，纯固相烧结时不出现液相，此外在作烧结动力学分析时是以十分简单的两颗粒圆球模型为基础。这样就把问题简化了许多。这对于纯固相烧结的氧化物材料和纯液相烧结的玻璃料来说，情况还是比较接近的。从科学的观点看，把复杂的问题作这样的分解与简化，以求得比较接近的定量了解是必要的。但从制造材料的角度看，问题常常要复杂得多，就以固相烧结而论，实际上经常是几种可能的传质机理在互相起作用，有时是一种机理起主导作用，有时则是几种机理同时出现，有时条件改变了，传质方式也随之变化。例如 BeO 材料的烧结，气氛中的水汽就是一个重要的因素。在干燥气氛中，扩散是主导的传质方式。当气氛中水汽分压很高时，则蒸发-凝聚变为传质主导方式。又例如，长石瓷或滑石瓷都是有液相参与的烧结，随着烧结进行，往往是几种传质交替发生的。如

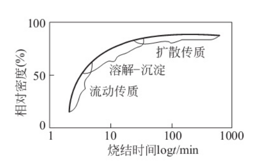



**图 12.14　液相烧结的致密化过程**

图 12.14 所示致密化与烧结时间的关系。图中表示坯体分别由流动、溶解-沉淀和扩散传质而导致致密化。

再如氧化钛的烧结，$TiO_2$ 在真空中的烧结得出符合体积扩散传质的结果，氧空位的扩散是控制内素。但将氧化钛在空气和湿氢条件下烧结，则得出与塑性流动传质相符的结果，大量空位产生位错从而导致塑性流动。事实上空位扩散和晶体内塑性流动并不是没有联系的。塑性流动是位错运动的结果，而一整排原子的运动(位错运动)可能同样会导致缺陷的消除。处于晶界上的气孔，在剪切应力下也可能通过两个晶粒的相对滑移，在晶界上吸收空位(来自气孔表面)而把气孔消除，从而使这两个机理又能在某种程度上协调起来。

总之，烧结体在高温下的变化是很复杂的，影响烧结体致密化的因素也是众多的。产生典型的传质方式都是有一定条件的，因此必须对烧结全过程的各个方面(原料、粒度、粒度分布、杂质、成型条件、烧结气氛、温度、时间等)都有充分的了解，才能真正掌握和控制整个烧结过程。

## 12.4　晶粒生长与二次再结晶

晶粒生长和再结晶往往与烧结中、后期的传质过程是同时进行的高温动力学过程。

晶粒生长：无应变的材料在热处理时，平均晶粒尺寸在不改变其分布的情况下，连续增大的过程。

初次再结晶：在已发生塑性形变的基质中出现新生的无应变晶粒的成核和长大过程。

二次再结晶：少数巨大晶粒在细晶消耗时成核长大的过程。

### 12.4.1　晶粒生长

在烧结的中、后期，细晶粒要逐渐长大，而一些晶粒生长过程也是另一部分晶粒缩小或消灭的过程。其结果是平均晶粒尺寸都增长了。这种晶粒长大并不是小晶粒的相互粘结，而是晶界移动的结果。晶界两侧物质的自由焓之差是使界面向曲率中心移动的驱动力。小晶粒生长为大晶粒，则使界面面积和界面能降低。晶粒尺寸由 1$\mu$m 变化到 1cm，对应的能量变化为 0.42～21J/g。

1. *界面能与晶界移动*

图 12.15(a)表示两个晶粒之间的晶界结构，弯曲晶界两边各为一晶粒，小圆代表各个晶粒中的原子。对凸面晶粒表面 $A$ 处与凹面晶粒的 $B$ 处而言，曲率较大的 $A$ 点自由能高于曲率小的 $B$ 点。位于 $A$ 点晶粒内的原子必然有向能量低的位置跃迁的自发趋势。当 $A$ 点原子到达 $B$ 点并释放出 $\Delta G^*$ (图 12.15(b))的能量后就稳定在 $B$ 晶粒内。如果这种跃迁不断发生，则晶界就向着 $A$ 晶粒曲率中心不断推移，导致 $B$ 晶粒长大而 $A$ 晶粒缩小，直至晶界平直化，界面两侧自由能相等为止。由此可见，晶粒生长是晶界移动的结果，而不是简单的小晶粒之间的粘结。晶粒生长取决于晶界移动的速率。

由许多颗粒组成的多晶体界面移动情况如图 12.16 所示。从图 12.16 可以看出大多数晶

界都是弯曲的。从晶粒中心往外看，大于六条边时边界向内凹，由于凸面界面能大于凹面界面能，因此晶界向凸面曲率中心移动。结果小于六条边的晶粒缩小，甚至消失，而大于六条边的晶粒长大。总的结果是平均晶粒增长。

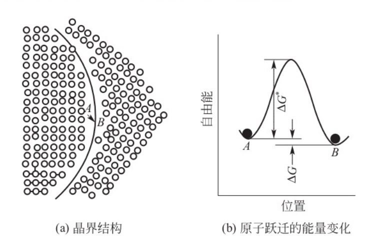



图 12.15　晶界结构(A)及原子跃迁的能量变化(B)

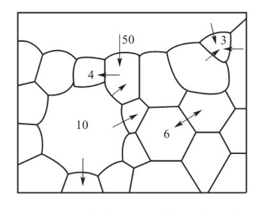



图 12.16　多晶坯体中晶粒增长示意图

2. 晶界移动的速率

晶粒生长取决于晶界移动的速率。如图 12.15(a)中，A、B 晶粒之间由于曲率不同而产生的压力差为：

$$\Delta P=\gamma\left(\frac{1}{r_1}+\frac{1}{r_2}\right)$$

式中，$\gamma$ 为表面张力；$r_1$、$r_2$ 为曲面的主曲率半径。

由热力学可知，当系统只做膨胀功时

$$\Delta G=-S\Delta T+V\Delta P$$

当温度不变时

$$\Delta G=V\Delta P=\gamma\overline{V}\left(\frac{1}{r_1}+\frac{1}{r_2}\right)$$

式中，$\Delta G$ 为跨跃一个弯曲界面的自由能变化；$\overline{V}$ 为摩尔体积。

粒界移动速率还与原子跃过晶界的速率有关。原子由 $A\rightarrow B$ 的频率 $f$ 为原子振动频率($v$)与获得 $\Delta G^*$ 能量的粒子的概率($P$)的乘积。

$$f=Pv=v\exp(\Delta G^*/RT)$$

由于可跃迁的原子的能量是量子化的，即 $E=hv$，一个原子平均振动能量 $E=kT$，所以

$$v=E/h=kT/h=RT/(Nh)$$

式中，$h$ 为普朗克常数；$k$ 为波尔兹曼常数；$R$ 为气体常数；$N$ 为阿弗加德罗常数。因此，原子由 $A\rightarrow B$ 跳跃频率为

$$f_{AB}=\frac{RT}{Nh}\exp\left(\frac{-\Delta G^*}{RT}\right)$$

原子由 $B\rightarrow A$ 跳跃频率

$$f_{BA}=\frac{RT}{Nh}\exp\left[-\frac{(\Delta G^*+\Delta G)}{RT}\right]$$

粒界移动速率 $v=\lambda f$，$\lambda$ 为每次跃迁的距离。

$$v=\lambda(f_{AB}-f_{BA})=\frac{RT}{Nh}\lambda\exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right)\left[1-\exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right)\right]$$

因为 $1-\exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right)\approx\Delta G/RT$；式中 $\Delta G=\gamma\overline{V}\left(\frac{1}{r_1}+\frac{1}{r_2}\right)$ 和 $\Delta G^*=\Delta H^*-T\Delta S^*$

所以

$$v=\frac{RT}{Nh}\lambda\left[\frac{\gamma\overline{V}}{RT}\left(\frac{1}{r_1}+\frac{1}{r_2}\right)\right]\exp\frac{\Delta S^*}{R}\left(-\frac{\Delta H^*}{RT}\right) \tag{12-44}$$

由式(12－44)得出晶粒生长速率随温度成指数规律增加。因此，晶界移动的速率是与晶界曲率以及系统的温度有关。温度愈高，曲率半径愈小，晶界向其曲率中心移动的速率也愈快。

3. 晶粒长大的几何学原则

(1) 晶界上有晶界能的作用，因此晶粒形成一个在几何学上与肥皂泡沫相似的二维阵列。

(2) 晶粒边界如果都具有基本上相同的表面张力，则界面间交角成 120°，晶粒呈正六边形。实际多晶系统中多数晶粒间界面能不等，因此从一个三界汇合点延伸至另一个三界汇合点的晶界都具有一定曲率，表面张力将使晶界移向其曲率中心。

(3) 在晶界上的第二相夹杂物(杂质或气泡)，如果它们在烧结温度下不与主晶相形成液相，则将阻碍晶界移动。

4. 晶粒长大平均速率

晶界移动速度与弯曲晶界的半径成反比，因而晶粒长大的平均速度与晶粒的直径成反比。晶粒长大定律为：

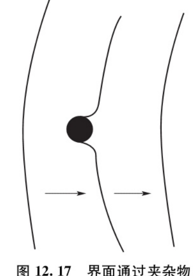
$$\mathrm{d}D/\mathrm{d}t=K/D$$

式中，$D$ 为时间 $t$ 时的晶粒直径；$K$ 为常数，积分后得

$$D^2-D_0^2=Kt \tag{12-45}$$

式中，$D_0$ 为时间 $t=0$ 时的晶粒平均尺寸。当达到晶粒生长后期，$D\gg D_0$，此时式(12－45)为 $D=Kt^{1/2}$。用 $\lg D$ 对 $\lg t$ 作图得到直线，其斜率为 1/2。然而一些氧化物材料的晶粒生长实验表明，直线的斜率常常在 1/3～1/2，且经常还更接近 1/3。主要原因是晶界移动时遇到杂质或气孔而限制了晶粒的生长。

5. 晶粒生长影响因素


图 12.17 界面通过夹杂物时形状的变化

(1) 夹杂物如杂质、气孔等的阻碍作用。经过相当长时间的烧结后，应当从多晶材料烧结成一个单晶。但实际上由于存在第二相夹杂物如杂质、气孔等的阻碍作用，使晶粒长大受到阻止。界面通过夹杂物时形状的变化如图 12.17 所示。晶界为了通过夹杂物，界面能就被降低，降低的量正比于夹杂物的横截面积。通过障碍以后，弥补界面又要付出能量，结果使界面继续前进能力减弱，界面变得平直、晶粒生长就逐渐停止了。

随着烧结的进行，气孔往往位于晶界上或三个晶粒交汇点上。气孔在晶界上是随晶界移动还是阻止晶界移动，这与晶界曲率有关，也与气孔直径、数量、气孔作为空位源向晶界扩散的速度、气孔内气体压力大小、包围气孔的晶粒数等因素有关。当气孔汇集在晶界上时，晶界移动会出现以下情况，如图 12.18 所示。在烧结初期，晶界上气孔数目很多，气孔牵制了晶界的移动。如

果晶界移动速率为 $v_b$，气孔移动速率为 $v_p$，此时气孔阻止晶界移动，因而 $v_b=0$（图 12.18a）。烧结中、后期，温度控制适当，气孔逐渐减少，可以出现 $v_b=v_p$，此时晶界带动气孔以正常速度移动，使气孔保持在晶界上，如图 12.18(b)所示，气孔可以利用晶界作为空位传递的快速通道而迅速汇集或消失。图 12.19 说明气孔随晶界移动而聚集在三晶粒交汇点的情况。

当烧结达到 $v_b=v_p$ 时，烧结过程已接近完成。严格控制温度是十分重要的。继续维持 $v_b=v_p$，气孔易迅速排除而实现致密化，如图 12.20 所示。此时烧结体应适当保温，如果再继续升高温度，由于晶界移动速率随温度而呈指数增加，必然导致 $v_b \gg v_p$，晶界越过气孔而向曲率中心移动，一旦气孔包入晶体内部(图 12.20)，只能通过体积扩散来排除，这是十分困难的。在烧结初期，当晶界曲率很大和晶界迁移驱动力也大时，气孔常常被遗留在晶体内，结果在个别大晶粒中心会留下小气孔群。烧结后期，若局部温度过高则可能以个别大晶粒为核出现二次再结晶。由于晶界移动太快，也会把气孔包入晶粒内，晶粒内的气孔不仅使坯体难以致密化，而且还会严重影响材料的各种性能，因此，烧结中控制晶界的移动速率是十分重要的。

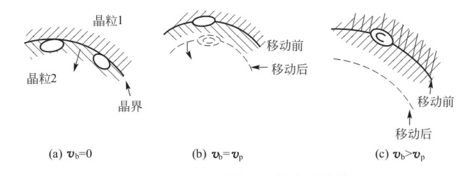



**图 12.18　晶界移动遇到气孔时的情况**

→晶界移动方向；——→气孔移动方向；

$v_b$—晶界移动速度；$v_p$—气孔移动速度

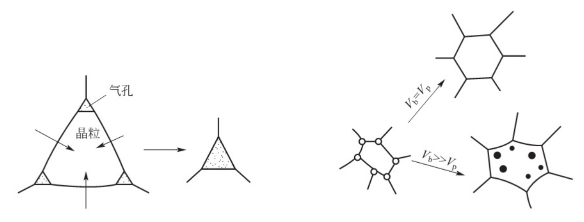



**图 12.19　气孔在三晶粒交汇点聚集**　　**图 12.20　晶界移动与坯体致密化关系**

气孔在烧结过程中能否排除，除了与晶界移动速率有关外，还与气孔内压力的大小有关。随着烧结的进行，气孔逐渐缩小，而气孔内的气压不断增高，当气压增加至 $2\gamma/r$ 时，即气孔内气压等于烧结推动力，此时烧结就停止了。如果继续升高温度，气孔内气压大于 $2\gamma/r$，这时气孔不仅不能缩小反而膨胀，对致密化不利。烧结如果不采取特殊措施是不可能达到坯体完全致密化的。如要获得接近理论密度的制品，必须采用气氛或真空烧结或热压烧结等方法。

(2) 晶界上液相的影响。约束晶粒生长的另一个因素是有少量液相出现在晶界上。少量液相使晶界上形成两个新的固-液界面，从而界面移动的推动力降低和扩散距离增加。因此

少量液相可以起到抑制晶粒长大的作用。例如 95% $Al_2O_3$ 中加入少量石英、黏土，使之产生少量硅酸盐液相，阻止晶粒异常生长。但当坯体中有大量液相时，可以促进晶粒生长和出现二次再结晶。

(3) 晶粒生长极限尺寸。在晶粒正常生长过程中，由于夹杂物对晶界移动的牵制而使晶粒大小不能超过某一极限尺寸。晶粒正常生长时的极限尺寸 $D_1$ 由式(12-46)决定：

$$D_1 = d/f \tag{12-46}$$

式中，$d$ 为夹杂物或气孔的平均直径；$f$ 为夹杂物或气孔的体积分数。$D_1$ 在烧结过程中是随 $d$ 和 $f$ 的改变而变化。$f$ 越大，则 $D_1$ 将越小。当 $f$ 一定时，$d$ 越大，则晶界移动时与夹杂物相遇的机会越小，于是晶粒长大而形成的平均晶粒尺寸就越大。烧结初期，坯体内有许多小而数量多的气孔，因而 $f$ 相当大。此时晶粒的起始尺寸 $D_0$ 总大于 $D_1$，这时晶粒不会长大。随着烧结的进行，小气孔不断沿晶界聚集或排除，$d$ 由小变大，$f$ 由大变小，$D_1$ 也随之增大，当 $D_1 > D_0$ 时，晶粒开始均匀生长。烧结后期，一般可以假定气孔的尺寸为晶粒初期平均尺寸的 1/10，$f = d/D_1 = d/10d = 0.1$。这就表示烧结达到气孔体积分数为 10% 时，晶粒长大就停止了。这也是普通烧结中坯体终点密度低于理论密度的原因。

**【例 12-1】** 一个氧化物粉末的表面能是 $10^{-4}$ J/cm²，烧结后晶界能是 $5.5\times10^{-5}$ J/cm²。若一个 2μm 的粉末(假如是立方体)被烧结时，有多少能量被释放？(假定晶粒不生长)

假设以一个立方体颗粒计：

$$\text{最初表面能} = \frac{6\times(2\times10^{-4})^2}{(2\times10^{-4})^3} = 3.0\text{J/cm}^3$$

$$\text{最后界面能} = \frac{6}{2}\times\frac{(2\times10^{-4})^2\times(5.5\times10^{-5})}{(2\times10^{-4})^3} = 0.825\text{J/cm}^3$$

$$\Delta = (3.0 - 0.825) = 2.175\text{J/cm}^3$$

上式中，晶界能需要 $\Delta/2$，除 2 是因为每个内界面分属两个晶粒共同所有。

### 12.4.2 初次再结晶

初次再结晶是指在已发生塑性形变的基质中出现新生的无应变晶粒的成核和长大过程。此过程的推动力是基质塑性变形所增加的能量。储存在形变基质中的能量为 0.5～1cal/g 的数量级，该值与熔融热相比是很小的，但它足以使晶界移动和晶粒长大。

初次再结晶在金属中特别重要。对于硅酸盐材料在加工中塑性变形虽较小，但对一些软性材料如 NaCl、$CaF_2$ 等，变形和再结晶是会发生的。另外，由于硅酸盐原料烧结前都要破碎研磨成粉料，这时颗粒内常有残余应变，烧结时也会出现初次再结晶现象。

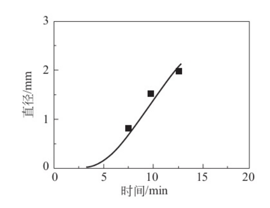



**图 12.21 在 400℃受应力作用的 NaCl 晶体，置于 470℃再结晶情况**

例如 NaCl 晶体在 400℃受力(4000g/mm²)变形后，在 470℃退火，可观察到在棱角上首先生成晶核，然后晶核长大，图 12.21 是受力后的 NaCl 晶体在 470℃退火时的晶粒长大情况。图中开始一段为诱导期 $t_0$，它相当于不稳定的核坯长大成稳定晶核所需要的时间。按照成核理论，其成核速率为：

$$\frac{dN}{dt} = N_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_N}{KT}\right) \tag{12-47}$$

式中，$N_0$ 为常数；$\Delta G_N$ 为成核活化能。因此，诱导期 $t_0$ 与成核速率及退火温度有关，温度升高，$t_0$ 减小。

晶粒长大时，质点通过晶粒界面的扩散跃迁，故晶粒生长速度 $u$ 和温度的关系为：

$$u=u_0\exp\left(-\frac{E_u}{RT}\right) \tag{12-48}$$

式中，$E_u$ 为活化能。若晶粒长大而不相互碰接，则晶粒长大速度 $u$ 是恒定的，于是晶粒尺寸 $d$ 随时间 $t$ 的变化为：

$$d=u(t-t_0) \tag{12-49}$$

因此，最终晶粒的大小取决于成核和长大的相对速率。由于两者都与温度密切相关，故总的结晶速率随温度而迅速变化。提高再结晶温度，最终的晶粒尺寸增加，这是因为晶粒长大速率比成核速率增加得更快。

### 12.4.3 二次再结晶

1. 二次再结晶概念

二次再结晶：在细晶消耗时，成核长大形成少数巨大晶粒的过程。

当正常的晶粒生长由于夹杂物或气孔等的阻碍作用停止以后，如果在均匀基相中有若干大晶粒，这个晶粒的边界比邻近晶粒的边界多，晶界曲率也较大，以致晶界可以越过气孔或夹杂物而进一步向邻近小晶粒曲率中心推进，而使大晶粒成为二次再结晶的核心，不断吞并周围小晶粒而加速长大，直至与邻近大晶粒接触为止。

2. 二次再结晶的推动力

二次再结晶的推动力是大晶粒晶面与邻近高表面能和小曲率半径的晶面相比有较低的表面能，在表面能驱动下，大晶粒界面向曲率半径小的晶粒中心推进，以致造成大晶粒进一步长大与小晶粒的消失。

3. 晶粒生长与二次再结晶的区别

晶粒生长与二次再结晶的区别在于前者是坯体内晶粒尺寸均匀地生长，服从式(12-45)；而二次再结晶是个别晶粒异常生长，不服从式(12-45)。晶粒生长是平均尺寸增长，界面处于平衡状态，界面上无应力。二次再结晶的大晶粒界面上有应力存在。晶粒生长时气孔都维持在晶界上或晶界交汇处，二次再结晶时气孔被包裹到晶粒内部。

4. 二次再结晶影响因素

(1) 晶粒晶界数。大晶粒的长大速率开始取决于晶粒的边缘数。在细晶粒基相中，少数晶粒比平均晶粒尺寸大，这些大晶粒成为二次再结晶的晶核。如果坯体中原始晶粒尺寸是均匀的，在烧结时，晶粒长大按式(12-45)进行，直至达到式(12-46)的极限尺寸为止。此时烧结体中每个晶粒的晶界数为3～7或3～8个。晶界弯曲率都不大，不能使晶界越过夹杂物运动，直至晶粒生长停止。如果烧结体中有晶界数大于10的大晶粒，当长大达到某一程度时，大晶粒直径($d_g$)远大于基质晶粒直径($d_m$)，$d_g \gg d_m$，大晶粒长大的驱动力随着晶粒长大而增加，晶界移动时快速扫过气孔，在短时间内小晶粒为大晶粒所吞并，而生成含有封闭气孔的大晶粒，这就导致不连续的晶粒生长。

(2) 起始物料颗粒的大小。当由细粉料制成多晶体时，则二次再结晶的程度取决于起始粉料颗粒的大小。粗的起始粉料相对的晶粒长大要小得多，图12.22所示为氧化铍晶粒相对



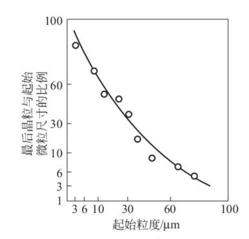


图 12.22 BeO 在 2000℃ 下保温 0.5h 晶粒生长率与原始粒度的关系

生长率与原始粒度的关系，由图可推算出：当起始粒度为 2μm，二次再结晶后晶粒尺寸为 60μm；而当起始粒度为 10μm，二次再结晶后晶粒尺寸约为 30μm。

(3) 工艺因素。从工艺控制考虑，造成二次再结晶的原因主要是原始粒度不均匀、烧结温度偏高和烧结速率太快。其他还有坯体成型压力不均匀，局部有不均匀液相等。在原始粉料很细的基质中夹杂个别粗颗粒，最终晶粒尺寸比原始粉料粗而均匀的坯体要粗大得多。

为避免气孔封闭在晶粒内，避免晶粒异常生长，应防止致密化速率太快。在烧结体达到一定的体积密度以前，应该用控制温度来抑止晶界移动速率。

5. 控制二次再结晶的方法

防止二次再结晶的最好方法是引入适当的添加剂，它能抑制晶界迁移，有效地加速气孔的排除。如 MgO 加入 $Al_2O_3$ 中可制成达理论密度的制品。当采用晶界迁移抑制剂时，晶粒生长式(12－45)应写成以下形式：

$$G^3-G_0^3=Kt \tag{12-50}$$

烧结体中出现二次再结晶，由于大晶粒受到周围晶界应力的作用或由于本身易产生缺陷，结果常在大晶粒内出现隐裂纹，导致材料机、电性能恶化，因而工艺上需采取适当措施防止其发生。但在硬磁铁氧体 $BaF_{12}O_{19}$ 的烧结中，在形成择优取向方面利用二次再结晶是有益的。在成型时通过高强磁场的作用，使颗粒取向，烧结时控制大晶粒为二次再结晶的核，从而得到高度取向、高磁导率的材料。

6. 晶界在烧结中的应用

晶界是多晶体中不同晶粒之间的交界面，据估计晶界宽度为 5～60nm。晶界上原子排列疏松混乱，在烧结传质和晶粒生长过程中晶界对坯体致密化起着十分重要的作用。

晶界是气孔(空位源)通向烧结体外的主要扩散通道。如图 12.23 所示，在烧结过程中坯体内空位流与原子流利用晶界作相对扩散，空位经过无数个晶界传递最后排出表面，同时导致坯体的收缩。接近晶界的空位最易扩散至晶界，并于晶界上消失。

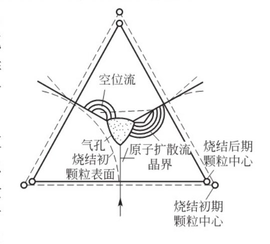


图 12.23 气孔在晶界上排除和收缩模型

在离子晶体中，阴、阳离子必须同时扩散才能导致物质的传递与烧结。一般地说阴离子体积大，扩散总比阳离子慢。烧结速率一般由阴离子扩散速率控制。实验表明，在氧化铝中 $O^{2-}$ 离子在 20～30μm 多晶体中自扩散系数比在单晶体中约大两个数量级，而 $Al^{3+}$ 自扩散系数则与晶粒尺寸无关。Coble 等提出在晶粒尺寸很小的多晶体中，$O^{2-}$ 离子依靠晶界区域所提供的通道而大大加速其扩散速度，并有可能 $Al^{3+}$ 离子的体积扩散成为控制因素。

晶界上溶质的偏聚可以延缓晶界的移动，加速坯体致密化。为了从坯体中完全排除气孔获得致密烧结体，空位扩散必须在晶界上保持相当高的速率。只有通过抑制晶界

的移动才能使气孔在烧结时始终都保持在晶界上，避免晶粒的不连续生长。利用溶质易在晶界上偏析的特征，在坯体中添加少量溶质(烧结助剂)，就能达到抑制晶界移动的目的。

晶界对扩散传质烧结过程是有利的。在多晶体中晶界阻碍位错滑移，因而对位错滑移传质不利。

晶界组成、结构和特性是一个比较复杂的问题，晶界范围仅几十个原子间距，由于研究手段的限制，其特性还有待于进一步探索。

## 12.5 影响烧结的因素

1. *原始粉料的粒度*

无论在固态或液态的烧结中，细颗粒由于增加了烧结的推动力，缩短了原子扩散距离和提高颗粒在液相中的溶解度而导致烧结过程的加速。如果烧结速率与起始粒度的 1/3 次方成比例，从理论上计算，当起始粒度从 2μm 缩小到 0.5μm 时，烧结速率增加 64 倍。这结果相当于粒径小的粉料烧结温度降低 150～300℃。

有资料报导 MgO 的起始粒度为 20μm 以上时，即使在 1400℃保持很长时间，仅能达相对密度 70%而不能进一步致密化；若粒径在 20μm 以下，温度为 1100℃，或粒径在 1μm 以下，温度为 1000℃时，烧结速度很快；如果粒径在 0.1μm 以下时，其烧结速率与热压烧结相差无几。

从防止二次再结晶考虑，起始粒径必须细而均匀，如果细颗粒内有少量大颗粒存在，则易发生晶粒异常生长而不利烧结。一般氧化物材料最适宜的粉末粒度为 0.05～0.5μm。

原料粉末的粒度不同，烧结机理有时也会发生变化。例如 AlN 烧结，据报导当粒度为 0.78～4.4μm 时，粗颗粒按体积扩散机理进行烧结，而细颗粒则按晶界扩散或表面扩散机理进行烧结。

2. *物料活性*

烧结是通过在表面张力作用下的物质迁移而实现的。高温氧化物较难烧结，主要原因就是它们具有较大的晶格能和较稳定的结构状态，质点迁移需要较高的活化能，因此提高活性有利于烧结进行；其中通过降低物料粒度来提高活性是一个常用的方法；但单纯靠机械粉碎来提高物料粒度是有限的，而且能耗太高，故也用化学方法来提高物料活性和加速烧结。如利用草酸镍在 450℃轻烧制成的活性 NiO 很容易制得致密的烧结体，其烧结致密化时所需的活化能仅为非活性 NiO 的 1/3。

活性氧化物通常用其相应的盐类热分解制成，采用不同形式的母盐以及热分解条件，对所得的氧化物活性有重要影响。如在 300～400℃低温分解 $Mg(OH)_2$ 制得的 MgO，比高温分解制得的具有更高的热容量、溶解度，并呈现很高的烧结活性。

3. *外加剂*

在固相烧结中，少量外加剂(烧结助剂)可与主晶相形成固溶体促进缺陷增加；在液相烧结中，外加剂能改变液相的性质(如黏度、组成等)，因而都能起促进烧结的作用。外加剂在烧结体中的作用现分述如下。

1）外加剂与烧结主体形成固溶体

当外加剂与烧结主体的离子大小、晶格类型及电价数接近时，它们能互溶形成固溶体，致使主晶相晶格畸变，缺陷增加，便于结构基元移动而促进烧结。一般地说它们之间形成有限置换型固溶体比形成连续固溶体更有助于促进烧结。外加剂离子的电价和半径与烧结主体离子的电价、半径相差愈大，使晶格畸变程度增加，促进烧结的作用也愈明显。例如 $Al_2O_3$ 烧结时，加入 3%$Cr_2O_3$ 形成连续固溶体可以在 1860℃烧结，而加入 1%～2%$TiO_2$ 只需在 1600℃左右就能致密化。

2）外加剂与烧结主体形成液相

外加剂与烧结体的某些组分生成液相，由于液相中扩散传质阻力小、流动传质速度快，因而降低了烧结温度和提高了坯体的致密度。例如在制造 95%$Al_2O_3$ 材料时，一般加入 CaO、$SiO_2$，在 CaO∶$SiO_2$＝1 时，由于生成 CaO－$Al_2O_3$·$SiO_2$ 液相，而使材料在 1540℃即能烧结。

3）外加剂与烧结主体形成化合物

在烧结透明的 $Al_2O_3$ 制品时，为抑制二次再结晶，消除晶界上的气孔，一般加入 MgO 或 $MgF_2$。高温下形成镁铝尖晶石（$MgAl_2O_4$）而包裹在 $Al_2O_3$ 晶粒表面，抑制晶界移动速率，充分排除晶界上的气孔，对促进坯体致密化有显著作用。

4）外加剂阻止多晶转变

$ZrO_2$ 由于有多晶转变，体积变化较大而使烧结发生困难。当加入 5%CaO 以后，$Ca^{2+}$ 离子进入晶格置换 $Zr^{4+}$ 离子，由于电价不等而生成阴离子缺位固溶体，同时抑制晶型转变，使致密化易于进行。

5）外加剂起扩大烧结范围的作用

加入适当外加剂能扩大烧结温度范围，给工艺控制带来方便。锆钛酸铅材料的烧结范围只有 20～40℃，如加适量 $La_2O_3$ 和 $Nb_2O_3$ 后，烧结范围可扩大到 80℃。

必须指出的是外加剂只有加入量适当时才能促进烧结，如不恰当地选择外加剂或加入量过多，反而会阻碍烧结。因为过多的外加剂会妨碍烧结相颗粒的直接接触，影响传质过程的进行。$Al_2O_3$ 烧结时外加剂种类和数量对烧结活化能的影响较大。加入 2%MgO 使 $Al_2O_3$ 烧结活化能降低到 398kJ/mol，比纯 $Al_2O_3$ 活化能 502kJ/mol 低，因而促进烧结过程；而加入 5%MgO 时，烧结活化能升高到 545kJ/mol，则起抑制烧结的作用。烧结加入外加剂量多少较合适，尚不能完全从理论上解释，还应通过试验来决定。

### 4．烧结温度和保温时间

在晶体中晶格能越大，离子结合也越牢固，离子的扩散也越困难，所需烧结温度也就越高。各种晶体键合情况不同，因此烧结温度也相差很大，即使对同一种晶体烧结温度也不是一个固定不变的值。提高烧结温度无论对固相扩散或对溶解-沉淀等传质都是有利的；但是单纯提高烧结温度不仅浪费燃料，很不经济，而且还会导致二次再结晶而使制品性能恶化。在有液相的烧结中，温度过高则会使液相量增加，黏度下降，使制品变形，因此不同制品的烧结温度必须通过仔细试验来确定。

由烧结机理可知，只有体积扩散导致坯体致密化，表面扩散只能改变气孔形状而不能引起颗粒中心距的逼近，因此不出现致密化过程。在烧结高温阶段主要以体积扩散为主，而在低温阶段以表面扩散为主。如果材料的烧结在低温时间较长，不仅不引起致密化，反而会因表面扩散改变了气孔的形状而给制品性能带来损害，因此从理论上分析应尽可能快地从低温

升到高温以创造体积扩散的条件。高温短时间烧结是制造致密陶瓷材料的好方法，但还要结合考虑材料的传热系数、二次再结晶温度、扩散系数等各种因素，合理制订烧结温度。

5. 盐类的选择及其煅烧条件

在通常条件下，原始配料均以盐类形式加入，经过加热后以氧化物形式发生烧结。盐类具有层状结构，当将其分解时，这种结构往往不能完全破坏，原料盐类与生成物之间若保持结构上的关联性，那么盐类的种类、分解温度和时间将影响烧结氧化物的结构缺陷和内部应变，从而影响烧结速率与性能。

1）煅烧条件

关于盐类的分解温度与生成氧化物性质之间的关系有大量研究报导。例如 $Mg(OH)_2$ 分解温度与生成的 MgO 的性质关系，低温下煅烧所得的 MgO，其晶格常数较大，结构缺陷较多，随着煅烧温度升高，结晶性较好，烧结温度相应提高。随 $Mg(OH)_2$ 煅烧温度的变化，烧结表观活化能 $E$ 及频率因子 $A$ 也随着发生变化。实验结果显示在 900℃煅烧的 $Mg(OH)_2$ 所得的烧结活化能最小，烧结活性较高。可以认为，煅烧温度愈高，烧结活性愈低的原因是由于 MgO 的结晶良好，活化能增高所造成的。

2）盐类的选择

从表 12－5 中所列数据可以看出，随着原料盐的种类不同，所制得的 MgO 烧结性能有明显差别，由碱式碳酸镁、醋酸镁、草酸镁、氢氧化镁制得的 MgO，其烧结体可以分别达到理论密度的82％～93％，而由氯化镁、硝酸镁、硫酸镁等制得的 MgO，在同样条件下烧结，仅能达到理论密度的 50％～66％，如果对煅烧获得的 MgO 性质进行比较，则可看出，用能够生成粒度小、晶格常数较大、微晶较小、结构松弛的 MgO 的原料盐来获得活性 MgO，其烧结性良好；反之，用生成结晶性较高，粒度大的 MgO 的原料盐来制备 MgO，其烧结性差。

**表 12－5 镁化合物分解条件与 MgO 的性质**

| 镁化合物 | 最佳温度/℃ | 颗粒尺寸/nm | 所得 MgO/nm | | 1400℃ 3h 烧结体 | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | 晶格常数 | 微晶尺寸 | 体积密度 | 理论值(％) |
| 碱式碳酸镁 | 900 | 50～60 | 0.4212 | 50 | 3.33 | 93 |
| 醋酸镁 | 900 | 50～60 | 0.4212 | 60 | 3.09 | 87 |
| 草酸镁 | 700 | 20～30 | 0.4216 | 25 | 3.03 | 85 |
| 氢氧化镁 | 900 | 50～60 | 0.4213 | 60 | 2.92 | 82 |
| 氯化镁 | 900 | 200 | 0.4211 | 80 | 2.36 | 66 |
| 硝酸镁 | 700 | 600 | 0.4211 | 90 | 2.03 | 58 |
| 硫酸镁 | 1200～1500 | 106 | 0.4211 | 30 | 1.76 | 50 |

6. 气氛的影响

烧结气氛一般分为氧化、还原和中性三种，在烧结中气氛的影响是很复杂的。

一般地说，在由扩散控制的氧化物烧结中，气氛的影响与扩散控制因素有关，与气孔内气体的扩散和溶解能力有关。例如 $Al_2O_3$ 材料是由阴离子($O^{2-}$)扩散速率控制烧结过程，当它在还原气氛中烧结时，晶体中的氧从表面脱离，从而在晶格表面产生很多氧离子空位，使

$O^{2-}$扩散系数增大导致烧结过程加速。用透明氧化铝制造的钠光灯管必须在氢气炉内烧结，就是利用加速$O^{2-}$扩散，使气孔内气体在还原气氛下易于逸出的原理来使材料致密从而提高透光度。若氧化物的烧结是由阳离子扩散速率控制，则在氧化气氛中烧结，表面积聚了大量氧，使阳离子空位增加，则有利于阳离子扩散的加速而促进烧结。

进入封闭气孔内气体的原子尺寸越小越易于扩散，气孔消除也越容易。如像氩或氮那样的大分子气体，在氧化物晶格内不易自由扩散最终残留在坯体中。但若像氢或氦那样的小分子气体，扩散性强，可以在晶格内自由扩散，因而烧结与这些气体的存在无关。

当样品中含有铅、锂、铋等易挥发物质时，控制烧结时的气氛更为重要，如锆钛酸铅材料烧结时，必须要控制一定分压的铅气氛，以抑制坯体中铅的大量逸出，并保持坯体严格的化学组成，否则将影响材料的性能。

关于烧结气氛的影响常会出现不同的结论。这与材料组成、烧结条件、外加剂种类和数量等因素有关，必须根据具体情况慎重选择。

7. 成型压力

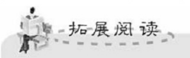
粉料成型时必须加一定的压力，除了使其具有一定形状和一定强度外，同时也给烧结创造颗粒间紧密接触的条件，使烧结时扩散阻力减小。一般地说，成型压力愈大，颗粒间接触越紧密对烧结越有利。但若压力过大使粉料超过塑性变形限度，就会发生脆性断裂。适当的成型压力可以提高生坯的密度，而生坯的密度与烧结体的致密化程度有正比关系。

8. 烧结外压力的影响

在烧结的同时加上一定的外压力称为热压烧结。普通烧结(无压烧结)的制品一般还存在小于5%的气孔。这是因为一方面随着气孔的收缩，气孔中的气压逐渐增大而抵消了作为推动力的界面能的作用；另一方面封闭气孔只能由晶格内扩散物质填充。为了克服这两个弱点而制备高致密度的材料，可以采用热压烧结。采用热压后制品密度可达理论密度的99%甚至100%。

以共价键结合为主的材料如碳化物、硼化物、氮化物等，由于它们在烧结温度下有高的分解压力和低的原子迁移率，用无压烧结很难使其致密化。例如BN粉末，用等静压在200MPa压力下成型后，在2500℃下无压烧结相对密度为0.66，而采用压力为25MPa在1700℃下热压烧结能制得相对密度为0.97的BN材料。一般无机非金属材料烧结温度$T_s=0.8\sim0.7T_m$，而热压烧结温度$T_{HP}=0.5\sim0.6T_m$。但以上关系也并非绝对，$T_{HP}$与压力有关。

影响烧结因素除了以上以外还有生坯内粉料的堆积程度、加热速度、保温时间、粉料的粒度分布等。影响烧结的因素很多，而且相互之间的关系也较复杂，在研究烧结时如果不充分考虑这众多因素，并给予恰当地运用，就不能获得具有重复性和高致密度的制品。




**热压烧结**

热压烧结是一种单向加压的压力烧结方法，其原理非常简单，如图12.24所示。热压烧结过程简单地说是在高温下的干压成型，只需使模具连同样品一同加热，并施以一定的压力电加热，加压方式为油压法，模具根据不同要求可使用石墨模具或氧化铝模具。

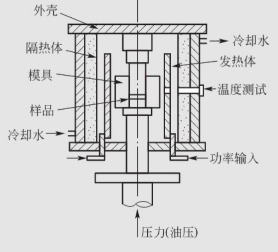



图 12.24 热压原理示意图

1954 年默瑞(Murry)等从塑性流动的烧结理论出发，认为热压与烧结后期封闭气孔缩小的致密化阶段相似，所不同的是闭孔表面受的力在烧结中为 $2\gamma/r$；而热压时又有一个外压力 $P$，这时闭孔受到的压力为 $P+2\gamma/r$，如果此压力是以静水压方式递加在压块表面，此时压块受到的压力为 $\frac{\gamma}{r}+\frac{P}{2}$ 或 $\frac{\gamma}{r}\left(1+\frac{\mathrm{Pr}}{2\gamma}\right)$，用此式取代式(12－40)中 $\gamma/r$ 项，得到

$$\mathrm{d}\theta/\mathrm{d}t=\frac{3\gamma}{2\eta r}\left(1+\frac{\mathrm{Pr}}{2\gamma}\right)\cdot(1-\theta)\cdot\left[1-\frac{fr}{\sqrt{2}\left(1-\frac{\mathrm{Pr}}{2\gamma}\right)}\ln\left(\frac{1}{1-\theta}\right)\right] \tag{12-51}$$

式中所有符号含义与式(12－40)一致。

热压烧结有一个终点密度，其值可从式(12－51)导出。终点即 $\mathrm{d}\theta/\mathrm{d}t=0$，由式(12－51)可看出 $3\gamma/2\eta r\left(1+\frac{\mathrm{Pr}}{2\gamma}\right)$有确定值，只有当：

$$1-\frac{fr}{\sqrt{2}\gamma\left(1+\frac{\mathrm{Pr}}{2\gamma}\right)}\ln\left(\frac{1}{1-\theta_0}\right)=0\text{ 时，}\quad\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}t}=0$$

式中，$\theta_0$ 为终点密度，经整理后：

$$\ln\frac{1}{1-\theta_0}=\frac{\sqrt{2}\gamma}{fr}\left(1+\frac{Pr}{2\gamma}\right)=\frac{\sqrt{2}\gamma}{fr}+\frac{P}{\sqrt{2}f} \tag{12-52}$$

当温度一定时，$\gamma$ 和 $f$ 为常数；当压力 $P$ 固定时，式中变量为 $\theta_0$ 和 $r$，而根据式(12－36)，$n$(单位体积内的气孔数)也随 $\theta$ 而变化，将式(12－36)代入式(12－52)，可得

$$\ln\frac{1}{1-\theta_0}=\frac{\sqrt{2}\gamma n^{\frac{1}{3}}}{f}\left(\frac{\theta_0}{1-\theta_0}\right)^{\frac{1}{3}}\left(\frac{4\pi}{3}\right)^{\frac{1}{3}}+\frac{P}{\sqrt{2}f} \tag{12-53}$$

实验证明，式(12－53)所得的密度与 BeO、$ZrO_2$、$ThO_2$、MgO、$Al_2O_3$、$UO_2$ 等离子型晶体热压烧结结果很一致。该式有以下用处：

(1) 改变热压压力 $P$ 与屈服值 $f$(即温度不同)时，假如表面张力 $\gamma$ 与单位体积气孔数 $n$ 不变时，可计算终点密度 $\theta_0$(资料表明表面张力的温度系数比屈服值的温度系数小得多，可以近似地看作常数)。

(2) 在一定热压压力和假定的 $\gamma$ 和 $n$ 为常数时，测得 $\theta_0$ 可以计算材料屈服值 $f$。如果在一定温度下，改变压力并测得随 $P$ 而变化的 $\theta_0$，那么常数 $\gamma$ 和 $f$ 可从解联立方程或用图解方法求得。

(3) 通过计算求得颗粒尺寸(由 $n$ 和 $r$ 决定)与终点密度的关系。

终点密度与压力及屈服值关系如图 12.25 所示，该图以 $\gamma=0.5\mathrm{N/m}$，$n=1.5\times10^3$ 个/$\mathrm{cm}^3$ 代入式(12－53)计算而得。从图可知，如果是达到同一密度的烧结体，材料的屈服值越大，需加的热压力也越大。

由两种致密化机理决定的总致密化速率曲线如图 12.26 所示。将式(12－40)与式(12－51)中的 $r$ 用式(12－37)代入，经整理取代后可得出热压压力和热压烧结致密化速率$(\mathrm{d}\theta/\mathrm{d}t)_{H,P}$与普通烧结致密化速率$(\mathrm{d}\theta/\mathrm{d}t)_{S,T}$关系式如下：

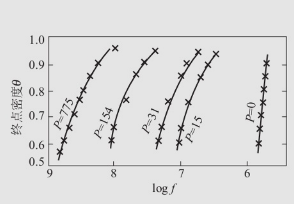



图 12.25　终点密度和压力及屈服值的关系

图 12.26　由两种致密化机理决定的总致密化速率曲线

$$(\mathrm{d}\theta/\mathrm{d}t)_{H,P}=(\mathrm{d}\theta/\mathrm{d}t)_{S,T}+\frac{3P}{4\eta}(1-\theta) \tag{12-54}$$

如果将 $\eta=2.5\times10^{10}\,\mathrm{dPa\cdot s}$，$P=1.54\times10^{2}\,\mathrm{Pa}$，$f=10^{4}\,\mathrm{Pa/cm^{2}}$，$\gamma=0.5\mathrm{N/m}$，$n^{1/3}=5.4\times10^{2}$ 代入式(12－54)。我们可以比较两种烧结的速率，结果列于表 12－7 中。

**表 12－7　热压烧结与普通烧结速率对比($P=1.54\times10^{2}$ Pa)**

| $\theta$ | $46.15(1-\theta)$ | $\left(\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}t}\right)_{S,T}\times10^{2}$ | $\left(\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}t}\right)_{H,P}\times10^{2}$ | $\left(\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}t}\right)_{H,P}\Big/\left(\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}t}\right)_{S,T}$ |
|---|---|---|---|---|
| 0.60 | 18.46 | 0.104 | 18.56 | 178 |
| 0.65 | 13.84 | 0.097 | 16.25 | 168 |
| 0.70 | 13.84 | 0.089 | 13.93 | 157 |
| 0.75 | 11.53 | 0.080 | 11.61 | 146 |
| 0.80 | 9.22 | 0.069 | 9.29 | 134 |
| 0.85 | 6.93 | 0.058 | 6.99 | 121 |

从表中可见，当外压力固定，在低密度下致密化速率约增加 160 倍，随着 $\theta$ 值增加，两种烧结速率比降为 120。按此比率对于一般氧化物材料热压至终点密度只要 10min 左右，而用普通烧结需要 20h 才能达到同样密度。由于热压致密化速率远大于普通烧结速率，因此近似地表示热压致密化的方程为：

$$(\mathrm{d}\theta/\mathrm{d}t)_{\mathrm{H.P}}\approx\frac{3}{4}\cdot\frac{P}{\eta}(1-\theta) \tag{12-55}$$

即烧结速率随外加压力与材料黏度之比增加而增加。对式(12－55)积分，得

$$\ln\left(\frac{1}{1-\theta}\right)=\frac{3}{4}\frac{P}{\eta}t+C \tag{12-56}$$

许多实验证明，塑性流动方程对硬质材料($Al_2O_3$、SiC 等)，在热压初期还较一致。当热压温度较高，时间较长时存在误差。这是由于塑性流动理论没有考虑晶粒尺寸变化。1961 年柯瓦尔钦科等运用气孔分散在非压缩粘性介质中的模型，从流变学理论推导了热压方程式，并根据纳巴罗-赫仑的蠕变理论，考虑了晶粒尺寸与晶界的影响，导出方程为：

$$d\rho/dt=-\frac{P}{4\eta_0(1+bt)}\cdot\frac{\rho(3-\rho)}{1-2\rho} \tag{12-57}$$

式中，$P$ 为孔隙度；$\rho=1-\theta$；$\eta_0$ 由 $\eta(t)=\eta_0(1+bt)$ 而得，$\eta_0=KTd_0{}^2/10D_V\Omega$，其中 $d_0$ 为原始晶粒尺寸。

科布尔也认为硬质粉末热压的后期是受扩散控制的蠕变过程，在考虑晶粒长大使致密化的速率降低的影响后，他将 $\eta=KTd_0{}^2/10D_V\Omega$ 关系式直接代入默瑞方程，并整理简化后得

$$\rho=\rho_0(1+bt)-kP \tag{12-58}$$

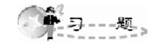
式中，$\rho_0$ 为原始孔隙度；$k=15/2\cdot D_V\Omega/KTd_0^2b$；$P$ 为压力；$b$ 为常数。

扩散蠕变理论同样说明热压有终点密度存在，因为随温度升高，材料的黏度和屈服值降低，有利于孔隙缩小；但温度升高又使热压后期晶粒明显长大，对由扩散控制的致密化过程不利，由于两种因素对致密化作用相反，因此热压密度不能无限增大。

由于热压烧结比普通烧结又增加了外压力的因素，所以致密化机理更为复杂，很难用一个统一的动力学方程描述所有材料的热压过程。根据很多学者对多数氧化物和碳化物等硬质粉末的热压实验研究后，认为致密化过程大致有两个连续过渡的阶段：①微流动阶段：在热压初期，颗粒相对滑移、破碎和塑性变形，类似常压烧结的颗粒重排。此阶段致密化速率最大，其速率取决于粉末粒度、形状和材料的屈服强度。这段线收缩可由 $\Delta L/L\propto t^n$（$n$ 为 0.17～0.58）表示。②塑性流动阶段：类似常压烧结后期闭孔收缩阶段，以塑性流动性质为主，致密化速率减慢，动力学式可用默瑞热压方程式(式(12－56))表示。③扩散阶段：此时已趋近终点密度，以扩散控制的蠕变为主要机构。可用式(12－57)和式(12－58)表示其动力学关系。

## 本章小结

本章主要介绍烧结的基本概念；烧结的推动力；烧结机理：气相传质、扩散传质、流动传质及溶解和沉淀；烧结过程的动力学：烧结模型，固相烧结动力学，再结晶和晶粒生长，液相烧结动力学；影响烧结的因素：物料活性的影响，添加物的影响，气氛的影响，压力的影响。




12.1　名词解释：(1)熔融温度、烧结温度与泰曼温度；(2)体积密度、理论密度与相对密度；(3)液相烧结与固相烧结；(4)晶粒生长与二次再结晶；(5)晶粒极限尺寸与晶粒平均尺寸；(6)烧结与固相反应；(7)烧结与烧成；

12.2　烧结的模型有哪几种？各适用于哪些典型传质过程？

12.3　晶界遇到夹杂物时会出现几种情况，从实现致密化目的考虑，晶界应如何移动？怎样控制？

12.4　在烧结时，晶粒生长能促进坯体致密化吗？晶粒生长会影响烧结速率吗？试说明之。

12.5　下列过程中，哪些能使烧结强度增加，而不产生致密化过程？试说明理由。(1)蒸发-凝聚；(2)体积扩散；(3)粘性流动；(4)晶界扩散；(5)表面扩散；(6)溶解-沉淀。

12.6　叙述烧结的推动力。它可凭哪些方式推动物质的迁移，各适用于何种烧结机理？

12.7　影响烧结的因素有哪些？最易控制的因素是哪几个？

12.8　烧结体内的晶粒的大小对烧结体的宏观性质有什么影响？怎样控制晶粒尺寸？

12.9　设有粉料粒度为 5μm，若经 2h 烧结后，$x/r=0.1$。如果不考虑晶粒生长，若烧结至 $x/r=0.2$。并分别通过蒸发-凝聚；体积扩散；粘性流动；溶解-沉淀传质，各需多少时间？若烧结 8h，各个传质过程的颈部增长 $x/r$ 又是多少？

12.10　如上题粉料粒度改为 16μm，烧结至 $x/r=0.2$，各传质需多少时间？若烧结时间为 8h，各个过程的 $x/r$ 又是多少？从两题的计算结果，讨论粒度与烧结时间对四种传质过程的影响程度。

12.11　在制造透明 $Al_2O_3$ 材料时，原始粉料粒度为 2μm，烧结至最高温度保温 0.5h，测得晶粒尺寸 10μm，试问若保温时间为 2h，晶粒尺寸多大？为抑制晶粒生长加入 0.1% MgO，此时若保温时间为 2h，晶粒尺寸又有多大？

12.12　为了减少烧结收缩，可把直径 1μm 的细颗粒(约 30%)和直径 50μm 的粗颗粒进行充分混合，试问此压块的收缩速率如何？如将 1μm 和 50μm 以及两种粒径混合料制成的烧结体的 $\lg\Delta L/L$ 和 $\lg t$ 的曲分别绘入适当位置，将得出什么结果？

12.13　烧结体内的气孔的来源有哪些，在烧结过程中如何排除？

12.14　一陶瓷体的真密度为 $5.41g/cm^3$，一块质量差的烧结样品干重 3.79g，当被水饱和时质量为 3.84g，饱和样品悬浮在水中的质量为 3.08g，问：(1)其真体积为多少？(2)其毛体积(总体积)为多少？(3)表观(开孔)孔隙率为多少？(4)总孔隙率为多少？

12.15　为了促进 $Si_3N_4$ 材料在 1800℃左右烧结，常在配料中加入 3%MgO 和 2% $Y_2O_3$，测得 $\lg\Delta L/L-\lg t$ 关系图由三段斜率各异的直线组成，试预计 $Si_3N_4$ 是属于哪种传质机制促进坯体致密化，这三种斜率各应为多少？说明理由。

12.16　$BaTiO_3$ 材料在 750～794℃之间烧结速率增加了 10 倍，试判断与 750℃相比，烧结速率增加 100 倍时温度是多少？($BaTiO_3$ 属扩散传质烧结机制)计算 $BaTiO_3$ 烧结活化能。

12.17　某氧化物粉末的表面能是 $1000erg/cm^2$，烧结后晶界能是 $550erg/cm^2$，若用粒径为 1μm 的粉料(假设为方体)压成 $1cm^3$ 的压块进行烧结，试计算烧结时的推动力。

12.18　假如直径为 5μm 的气孔封闭在表面张力为 $280dyn/cm^2$ 的玻璃内，气孔内氮气压力是 0.8atm，当气体压力与表面张力产生的负压平衡时，气孔尺寸是多少？

12.19　在 1500℃，MgO 正常的晶粒长大期间，观察到晶体在 1h 内从直径从 1μm 长大到 10μm，在此条件下，要得到直径为 20μm 的晶粒，需烧结多长时间？如已知晶界扩散活化能为 60kcal/mol，试计算在 1600℃下 4h 后晶粒的大小，为抑制晶粒长大，加入少量杂质，在 1600℃下保温 4h，晶粒大小又是多少？

12.20　假定 $NiCr_2O_4$ 的表面能为 $600erg/cm^2$，由半径 0.5μm 的 NiO 和 $Cr_2O_3$ 粉末合成尖晶石。在 1200℃和 1400℃时，$Ni^{2+}$ 和 $Cr^{3+}$ 离子扩散系数分别为：$Ni^{2+}$ 在 NiO 中 $D_{1473}=1\times10^{-12}$；$D_{1673}=3\times10^{-10}cm^2/s$；$Cr^{3+}$ 在 $Cr_2O_3$ 中 $D_{1473}=1710^{-11}$；$D_{1673}=10^{-9}cm^2/s$；求在 1200℃和 1400℃烧结时，开始 1h 的线收缩率是多少？(假定扩散离子的半径为 0.059nm)

12.21　在 1500℃ $Al_2O_3$ 正常晶粒生长期间，观察到晶体在 1h 内从 0.5μm 直径长大到 10μm，如已知晶界扩散活化能为 335kJ/mol，试预测在 1700℃下保温 4h 后，晶粒尺寸是多

少？你估计加入 0.5%MgO 杂质对 $Al_2O_3$ 晶粒生长速度会有什么影响？再与上面相同条件下烧结，会有什么结果？为什么？

12.22 (1)烧结 MgO 时加入少量 FeO，在氢气氛和氧分压低时都不能促进烧结，只有在氧分压高的气氛下才促进烧结；(2)烧结 $Al_2O_3$ 时，氢气易促进致密化而氮气妨碍致密化。试分析其原因。

12.23 磁性氧化物材料被认为是遵循正常晶粒长大方程。当颗粒尺寸增大超出 1μm 的平均尺寸时，则磁性和强度等性质就变坏，未烧结前的原始颗粒大小为 0.1μm。烧结 30min 使晶粒尺寸长大为原来的 3 倍。且大坯件翘曲，生产车间主任打算增加烧结时间。你想推荐的最长时间是多少？

12.24 若固-气界面能为 $0.1J/m^2$，如果用直径为 1μm 的粒子组成压块的体积为 $1cm^3$，试计算由烧结推动力而产生的能量是多少？

12.25 已知 $Al_2O_3$ 的理论密度是 $3.99g/cm^3$。有一块烧结 $Al_2O_3$ 试样，欲知其烧后达到的体积密度，可采取何种方法测定？若测出实际体积密度为 $3.88g/cm^3$，试问气孔率为多少？

12.26 在 1773K，MgO 正常的晶粒长大期间，观察到晶体在 1h 内从 1μm 直径长大到 10μm，如已知晶界扩散能为 60×4.183kcal/mol，试预测在 1873K 下 4h 后晶粒的大小，你估计杂质对 MgO 晶粒生长速率会有什么影响？为什么？

12.27 某一磁性铁氧体，其最终尺寸应为 15.8mm，烧结时体积收缩为 33.1%(以未烧结前尺寸为基数)，试问粉末制品的最初尺寸应为多大？

12.28 在氢气中，加 MgO 的氧化铝能烧结到近似于理论密度，这时可使氧化铝陶瓷对可见光是透明的，实际上，$Al_2O_3$ 透明陶瓷不是透明的而是半透明的。因为 $\alpha$-氧化铝的晶体结构是六方晶系，可用它来装钠蒸气(在烧过大气压的压力下)作为路灯。这种用途的另外一个候选材料是 CaO，它是立方晶系。假如烧结到理论密度，可以成为透明。如果试图通过烧结使 CaO 达到透明，试制方案。

12.29 石英砂(直径约 1.0mm)和石英粉(直径约 0.01mm)若紧密堆积后，前者体积密度为 $1.6g/cm^3$，后者为 $1.5g/cm^3$。(1)如何将两者混合使用才有最大堆积密度；(2)最大堆积系数是多少；(3)烧结后体积密度为 $2.6g/cm^3$，试问气孔率为多少(石英的理论密度为 $2.65g/cm^3$)？

12.30 含微量 MgO 的 $Al_2O_3$ 烧结至 1800℃急冷，晶界附近的硬度变大。但若烧结在 1900℃急冷却观察不到硬度变大的现象。晶粒内不论 MgO 有无，均具有一定的硬度。试解释此现象。

12.31 试用气氛对烧结的影响说明下列现象。BeO 烧结时，水蒸气存在会发生 $BeO + H_2O \rightarrow Be(OH)_2$ 结果是收缩率变小。

12.32 掺 1%MgO 的热压烧结 $Si_3N_4$ 材料，在 1150℃左右，强度开始下降，为什么？

12.33 某材料烧结机理为由晶界到颈部的晶格扩散。当颗粒直径分别为 1μm、25μm 及 50μm 时，它们的线收缩率与时间关系如何？试用一张 $\lg\Delta L/L - \lg t$ 图表示。

# 附录 1　单位换算和基本物理常数

1. 长度和面积

1 微米($\mu$ 或 $\mu$m)＝$10^{-6}$ 米(m)
1 毫微米(m$\mu$)＝1 纳米(nm)＝$10^{-9}$ 米(m)
1 埃(Å)＝$10^{-10}$ 米(m)
1 英尺(ft)＝12 英寸(in)＝0.3048 米(m)
1 英寸(in)＝25.44 毫米(mm)
1 密耳(mil)＝0.02544 毫米(mm)
1 平方英尺($ft^2$)＝0.09290304 米$^2$($m^2$)
1 平方英寸($in^2$)＝6.4516 厘米$^2$($cm^2$)

2. 质量、力和压力

1 磅(lb)＝0.4536 千克(kg)
1 千克力(kgf)＝9.80665 牛(N)
1 达因(dyne)＝$10^{-5}$ 牛(N)
1 磅力(lbf)＝0.4536 千克力(kgf)
1 磅力(lbf)＝4.44822 牛(N)
1 达因/厘米(dyne/cm)＝1 毫牛/米(mN/m)
1 巴(bar)＝$10^5$ 帕(Pa)或牛/米$^2$(N/$m^2$)
1 毫米水柱(mm$H_2O$)＝9.80665 帕(Pa)
1 毫米汞柱(mmHg)＝1 托(torr)
1 托(torr)＝133.322 帕(Pa)
1 大气压(atm)＝101.325 千帕(kPa)
1 大气压(atm)＝105 牛/米$^2$(N/$m^2$)
1 磅/英寸$^2$(psi)＝6.89476 千帕(kPa)

3. 能量和功率

1 焦(J)＝$10^7$ 尔格(erg)
1 千克・米(kg・m)＝9.80665 焦(J)
1 磅・英寸(lb・in)＝0.113 焦(J)
1 千瓦・小时(kW・h)＝3.6 兆焦(MJ)
1 卡(cal)＝4.1868 焦(J)
1 电子伏(eV)＝$1.6022\times10^{-19}$ 焦(J)
用波数表示的电磁波能量($hc\lambda^{-1}$)1 厘米$^{-1}$($cm^{-1}$)＝$1.98631\times10^{-23}$ 焦(J)
用频率表示的电磁波能量($h\nu$)1 赫(Hz)＝$0.66256\times10^{-33}$ 焦(J)
1 英热单位(Btu)＝1.05506 千焦(kJ)
1 英热单位(Btu)＝252 卡(cal)

1 千瓦(kW)＝102 千克·米/秒(kg·m/s)

4. 其他单位

自由焓　1 千卡/摩尔＝4.1868×$10^3$ 焦/(摩尔·开)(J/(mol·K))
熵　1 熵单位(eu)＝4.1868 焦/(摩尔·开)(J/(mol·K))
比热　1 卡/克(cal/g)＝4.1868 焦/(克·开)(J/(g·K))
热传热导系数　1 卡/(厘米·秒·开)(cal/(cm·s·K))＝418.68 焦/(米·秒·开)(J/(m·s·K))
1 英热单位/(英尺·时·℉)(Bfu/(开·h·℉))＝1.731 焦/(米·秒·开)(J/(m·s·K))
电场　1 静电伏特/厘米＝3×$10^4$ 伏/米(V/m)
电位移　1 静电库仑/厘米$^2$＝$\frac{1}{12\pi}\times10^5$ 库/米$^2$($C/m^2$)
介电常数　1 静电法拉/厘米＝$\frac{1}{36\pi}\times10^9$ 法/米(F/m)
极化强度　1 静电库仑/厘米$^2$＝$\frac{1}{3}$库/米$^2$($C/m^2$)
压电常数　1 静电库仑/达因＝1/3 库/牛(C/N)
磁场强度　1 奥斯特(Oc)＝$\frac{1}{4\pi}\times10^3$ 安/米(A/m)
磁化强度　1 高斯(G)＝$10^3$ 安/米(A/m)
辐射剂量　1 伦琴(R)＝2.58×$10^4$ 库/千克(C/kg)
吸收剂量　1 拉德(rad)＝$10^{-2}$戈(Gy)

5. 基本物理常数

| | |
|---|---|
| 阿伏伽德罗常数($N_A$) | 6.022×$10^{23}$摩尔$^{-1}$($mol^{-1}$) |
| 玻尔磁子($\mu B$) | 9.27×$10^{-24}$安·米$^2$($Am^2$) |
| 玻兹曼常数($k$) | 1.381×$10^{-23}$焦/开(J/K) |
| 电子的电荷(e) | －1.602×$10^{-19}$库(C) |
| 法拉第常数($F$) | 9.646×$10^4$ 库/摩尔(C/mol) |
| 气体常数($R$) | 8.314 焦/(摩尔·开)(J/(mol·K)) |
| 真空磁导率($\mu_0$) | 4π×$10^{-7}$亨/米(H/m) |
| 真空电容率($\varepsilon_0$) | 8.854×$10^{-12}$法/米(F/m) |
| 普朗克常数($h$) | 6.626×$10^{-34}$焦·秒(J·s) |
| 普朗克常数/2π($\hbar$) | 1.055×$10^{-34}$集·秒(J·s) |
| | 6.582×$10^{-16}$电子伏·秒(eV·s) |

1 千克摩尔理想气体体积(标准状态)22.42 米$^2$($m^2$)

# 附录 2　晶体的 230 种空间群

| 对称型 | 空间群 | |
|---|---|---|
| | 国际符号 | 熊夫里符号 |
| $1C_1$ | $P1$ | $C_i^1$ |
| $\bar{1}C_1$ | $P\bar{1}$ | $C_i^1$ |
| 2 $C_2$ | $P2$ | $C_2^1$ |
| | $P2_1$ | $C_2^2$ |
| | $C2$ | $C_2^3$ |
| $m$ $C_s$ | $Pm$ | $C_s^1$ |
| | $Pc$ | $C_s^2$ |
| | $Cm$ | $C_s^3$ |
| | $Cc$ | $C_s^4$ |
| $2/m$ $C_{2h}$ | $P2/m$ | $C_{2h}^1$ |
| | $P2_1/m$ | $C_{2h}^2$ |
| | $C2/m$ | $C_{2h}^3$ |
| | $P2/c$ | $C_{2h}^4$ |
| | $P2/c$ | $C_{2h}^5$ |
| | $C2/c$ | $C_{2h}^6$ |
| 222 $D_2$ | $P222$ | $D_2^1$ |
| | $P222_1$ | $D_2^2$ |
| | $P2_12_12$ | $D_2^3$ |
| | $P2_12_12_1$ | $D_2^4$ |
| | $C222_1$ | $D_2^5$ |
| | $C222$ | $D_2^6$ |
| | $F222$ | $D_2^7$ |
| | $I222$ | $D_2^8$ |
| | $I2_12_12_1$ | $D_2^9$ |
| $mm^2$ $C_{2v}$ | $Pmmm$ | $D_{2v}^1$ |
| | $Pmc2_1$ | $D_{2v}^2$ |
| | $Pcc2$ | $D_{2v}^3$ |
| | $Pma2$ | $D_{2v}^4$ |
| | $Pca2_1$ | $D_{2v}^5$ |
| | $Pnc2$ | $D_{2v}^6$ |
| | $Pmn2_1$ | $C_{2v}^7$ |
| mm2 $C_{2v}$ | $Pba2$ | $C_{2v}^8$ |
| | $Pna2_1$ | $C_{2v}^9$ |
| | $Pnn2$ | $C_{2v}^{10}$ |
| | $Cmm2$ | $C_{2v}^{11}$ |
| | $Cmc2_1$ | $C_{2v}^{12}$ |
| | $Ccc2$ | $C_{2v}^{13}$ |
| | $Amm2$ | $C_{2v}^{14}$ |
| | $Abm2$ | $C_{2v}^{15}$ |
| | $Ama2$ | $C_{2v}^{16}$ |
| | $Aba2$ | $C_{2v}^{17}$ |
| | $Fmm2$ | $C_{2v}^{18}$ |
| | $Fdd2$ | $C_{2v}^{19}$ |
| | $Imm2$ | $C_{2v}^{20}$ |
| | $Iba2$ | $C_{2v}^{21}$ |
| | $Ima2$ | $C_{2v}^{22}$ |
| $mmm$ $D_{2h}$ | $Pmmm$ | $D_{2h}^1$ |
| | $Pnnn$ | $D_{2h}^2$ |
| | $Pccm$ | $D_{2h}^3$ |
| | $Pban$ | $D_{2h}^4$ |
| | $Pmma$ | $D_{2h}^5$ |
| | $Pnna$ | $D_{2h}^6$ |
| | $Pmna$ | $D_{2h}^7$ |
| | $Pcca$ | $D_{2h}^8$ |
| | $Pbam$ | $D_{2h}^9$ |
| | $Pccn$ | $D_{2h}^{10}$ |
| | $Pbcm$ | $D_{2h}^{11}$ |
| | $Pnnm$ | $D_{2h}^{12}$ |
| | $Pmmm$ | $D_{2h}^{13}$ |
| | $Pbcn$ | $D_{2h}^{14}$ |
| | $Pbca$ | $D_{2h}^{15}$ |
| | $Pnma$ | $D_{2h}^{16}$ |
| | $Cmcm$ | $D_{2h}^{17}$ |
| | $Cmca$ | $D_{2h}^{18}$ |
| $mmm$ $D_{2h}$ | $Cmmm$ | $D_{2h}^{19}$ |
| | $Cccm$ | $D_{2h}^{20}$ |
| | $Cmma$ | $D_{2h}^{21}$ |
| | $Ccca$ | $D_{2h}^{22}$ |
| | $Fmmm$ | $D_{2h}^{23}$ |
| | $Fddd$ | $D_{2h}^{24}$ |
| | $Immm$ | $D_{2h}^{25}$ |
| | $Ibam$ | $D_{2h}^{26}$ |
| | $Ibca$ | $D_{2h}^{27}$ |
| | $Imma$ | $D_{2h}^{28}$ |
| 4 $C_4^3$ | $P4$ | $C_4^1$ |
| | $P4_1$ | $C_4^2$ |
| | $C4$ | $P4_2$ |
| | $P4_3$ | $C_4^4$ |
| | $I4$ | $C_4^5$ |
| | $I4_1$ | $C_4^4$ |
| $\bar{4}$ $S_4$ | $P\bar{4}$ | $S_4^1$ |
| | $I\bar{4}$ | $S_4^2$ |
| $4/m$ $C_{4h}$ | $P4/m$ | $C_{4h}^1$ |
| | $P4_2/m$ | $C_{4h}^2$ |
| | $P4/n$ | $C_{4h}^3$ |
| | $P4_2/n$ | $C_{4h}^4$ |
| | $I4/m$ | $C_{4h}^5$ |
| | $I4_1/a$ | $C_{4h}^6$ |
| 422 $D_4$ | $P422$ | $D_4^1$ |
| | $P42_12$ | $D_4^2$ |
| | $P4_122$ | $D_4^3$ |
| | $P4_12_12$ | $D_4^4$ |
| | $P4_222$ | $D_4^5$ |
| | $P4_22_12$ | $D_4^6$ |
| | $P4_322$ | $D_4^7$ |
| | $P4_32_12$ | $D_4^8$ |
| | $I422$ | $D_4^9$ |
| | $I4_122$ | $D_4^{10}$ |

（续）

| 对称型 | 空间群 | |
|---|---|---|
| | 国际符号 | 熊夫里符号 |
| $4mm$ $C_{4v}$ | $P4mm$ | $C_{4v}^1$ |
| | $P4bm$ | $C_{4v}^2$ |
| | $P4_2cm$ | $C_{4v}^3$ |
| | $P4_2nm$ | $C_{4v}^4$ |
| | $P4cc$ | $C_{4v}^5$ |
| | $P4nc$ | $C_{4v}^6$ |
| | $P4_2mc$ | $C_{4v}^7$ |
| | $P4_2bc$ | $C_{4v}^8$ |
| | $I4mm$ | $C_{4v}^9$ |
| | $I4cm$ | $C_{4v}^{10}$ |
| | $I4_1md$ | $C_{4v}^{11}$ |
| | $I4_1cd$ | $C_{4v}^{12}$ |
| $\bar{4}2m$ $D_{2d}$ | $P\bar{4}2m$ | $D_{2d}^1$ |
| | $P\bar{4}2c$ | $D_{2d}^2$ |
| | $P\bar{4}2_1m$ | $D_{2d}^3$ |
| | $P\bar{4}2_1c$ | $D_{2d}^4$ |
| | $P\bar{4}m2$ | $D_{2d}^5$ |
| | $P\bar{4}c2$ | $D_{2d}^6$ |
| | $P\bar{4}b2$ | $D_{2d}^7$ |
| | $P\bar{4}n2$ | $D_{2d}^8$ |
| | $I\bar{4}m2$ | $D_{2d}^9$ |
| | $I\bar{4}c2$ | $D_{2d}^{10}$ |
| | $I\bar{4}2m$ | $D_{2d}^{11}$ |
| | $I\bar{4}2d$ | $D_{2d}^{12}$ |
| $4/mmm$ $D_{4h}$ | $P4/mmm$ | $D_{4h}^1$ |
| | $P4/mcc$ | $D_{4h}^2$ |
| | $P4/nbc$ | $D_{4h}^3$ |
| | $P4/nnc$ | $D_{4h}^4$ |
| | $P4/mbm$ | $D_{4h}^5$ |
| | $P4/mnc$ | $D_{4h}^6$ |
| | $P4/nmm$ | $D_{4h}^7$ |
| | $P4/ncc$ | $D_{4h}^8$ |
| | $P4_2/mmc$ | $D_{4h}^9$ |

| 对称型 | 空间群 | |
|---|---|---|
| | 国际符号 | 熊夫里符号 |
| $4/mmm$ $D_{4h}$ | $P4_2/mcm$ | $D_{4h}^{10}$ |
| | $P4_2/nbc$ | $D_{4h}^{11}$ |
| | $P4_2/nnm$ | $D_{4h}^{12}$ |
| | $P4_2/mbc$ | $D_{4h}^{13}$ |
| | $P4_2/mmm$ | $D_{4h}^{14}$ |
| | $P4_2/nmc$ | $D_{4h}^{15}$ |
| | $P4_2/ncm$ | $D_{4h}^{16}$ |
| | $I4/mmm$ | $D_{4h}^{17}$ |
| | $I4/mcm$ | $D_{4h}^{18}$ |
| | $I4_1/amd$ | $D_{4h}^{19}$ |
| | $I4_1/acd$ | $D_{4h}^{20}$ |
| $3$ $C_3$ | $P3$ | $C_3^1$ |
| | $P3_1$ | $C_3^2$ |
| | $P3_2$ | $C_3^3$ |
| | $R3$ | $C_3^4$ |
| $\bar{3}$ $C_{3i}$ | $P\bar{3}$ | $C_{3i}^1$ |
| | $R\bar{3}$ | $C_{3i}^2$ |
| $32$ $D_3$ | $P312$ | $D_3^1$ |
| | $P321$ | $D_3^2$ |
| | $P3_112$ | $D_3^3$ |
| | $P3_121$ | $D_3^4$ |
| | $P3_212$ | $D_3^5$ |
| | $P3_221$ | $D_3^6$ |
| | $R32$ | $D_3^7$ |
| $C_{3v}^3$ $C_{3v}$ | $P3m1$ | $C_{3v}^1$ |
| | $P31m$ | $C_{3v}^2$ |
| | $3m$ | $P3c1$ |
| | $P31c$ | $C_{3v}^4$ |
| | $R3m$ | $C_{3v}^5$ |
| | $R3c$ | $C_{3v}^6$ |
| $\bar{3}m$ $D_{3d}$ | $P\bar{3}1m$ | $D_{3d}^1$ |
| | $P\bar{3}1c$ | $D_{3d}^2$ |
| | $P\bar{3}m1$ | $D_{3d}^3$ |
| | $P\bar{3}c1$ | $D_{3d}^4$ |
| | $R\bar{3}m$ | $D_{3d}^5$ |
| | $R\bar{3}c$ | $D_{3d}^6$ |

| 对称型 | 空间群 | |
|---|---|---|
| | 国际符号 | 熊夫里符号 |
| $6$ $C_6$ | $P6$ | $D_6^1$ |
| | $P6_1$ | $D_6^2$ |
| | $P6_5$ | $D_6^3$ |
| | $P6_2$ | $D_6^4$ |
| | $P6_4$ | $D_6^5$ |
| | $P6_3$ | $C_6^6$ |
| $\bar{6}$ $C_{3h}$ | $P\bar{6}$ | $C_{3h}^1$ |
| $6/m$ $C_{6h}$ | $P6/m$ | $C_{6h}^1$ |
| | $P6_3/m$ | $C_{6h}^2$ |
| $622$ $D_6$ | $P622$ | $D_6^1$ |
| | $P6_122$ | $D_6^2$ |
| | $P6_522$ | $D_6^3$ |
| | $P6_222$ | $D_6^4$ |
| | $P6_422$ | $D_6^5$ |
| | $P6_322$ | $D_6^6$ |
| $6mm$ $C_{6v}$ | $P6mm$ | $C_{6v}^1$ |
| | $P6cc$ | $C_{6v}^2$ |
| | $P6_3cm$ | $C_{6v}^3$ |
| | $P6_3mc$ | $C_{6v}^4$ |
| $\bar{6}m2$ $D_{3h}$ | $P\bar{6}m2$ | $D_{3h}^1$ |
| | $P\bar{6}c2$ | $D_{3h}^2$ |
| | $P\bar{6}2m$ | $D_{3h}^3$ |
| | $P\bar{6}2c$ | $D_{3h}^4$ |
| $6/mmm$ $D_{6h}$ | $P6/mmm$ | $D_{6h}^1$ |
| | $P6/mcc$ | $D_{6h}^2$ |
| | $P6_3/mcm$ | $D_{6h}^3$ |
| | $P6_3/mcc$ | $D_{6h}^4$ |
| $23$ $T$ | $P23$ | $T^1$ |
| | $F23$ | $T^2$ |
| | $I23$ | $T^3$ |
| | $P2_13$ | $T^4$ |
| | $I2_13$ | $T^5$ |

（续）

| 对称型 | 空间群 | |
|---|---|---|
| | 国际符号 | 熊夫里符号 |
| $m3$ $T_h$ | $Pm3$ | $T_h^1$ |
| | $Pn3$ | $T_h^2$ |
| | $Fm3$ | $T_h^3$ |
| | $Fd3$ | $T_h^4$ |
| | $Im3$ | $T_h^5$ |
| | $Pa3$ | $T_h^6$ |
| | $Ia3$ | $T_h^7$ |
| 432 $O$ | $P432$ | $O^1$ |
| | $P4_2 32$ | $O^2$ |
| | $F432$ | $O^3$ |
| 432 $O$ | $F4_1 32$ | $O^4$ |
| | $I432$ | $O^5$ |
| | $P4_3 32$ | $O^6$ |
| | $P4_1 32$ | $O^7$ |
| | $I4_1 32$ | $O^8$ |
| $\bar{4}3m$ $T_d$ | $P\bar{4}3m$ | $T_d^1$ |
| | $F\bar{4}3m$ | $T_d^2$ |
| | $I\bar{4}3m$ | $T_d^3$ |
| | $P\bar{4}3n$ | $T_d^4$ |
| | $F\bar{4}3c$ | $T_d^5$ |
| | $I\bar{4}3d$ | $T_d^6$ |
| $m3m$ $O_h$ | $Pm3m$ | $O_h^1$ |
| | $Pn3n$ | $O_h^2$ |
| | $Pm3n$ | $O_h^3$ |
| | $Pn3m$ | $O_h^4$ |
| | $Fm3m$ | $O_h^5$ |
| | $Fm3c$ | $O_h^6$ |
| | $Fd3m$ | $O_h^7$ |
| | $Fd3c$ | $O_h^8$ |
| | $Im3m$ | $O_h^9$ |
| | $Ia3d$ | $O_h^{10}$ |

注：早先的空间群国际符号中，凡属 $mm2$ 和 422、622 对称型的所有空间群，其最后一个位上的二次轴均不列出；属于 $4mm$ 对称型的六个具有四次螺旋轴的空间群，其符号中的 $4_2$ 和 $4_1$ 均只写为 4；凡六方 $P$ 格子均标记为 $C$；此外，属于 $4/mmm$、$6/mmm$、$6mm$ 对称型的 14 个具四次或六次螺旋轴的空间群，其符号中的 $4_2$、$4_1$ 或 $6_3$ 均只写为 4 或 6。

# 附录3　哥希密特及鲍林离子半径值（配位数6）

| 离子 | 离子半径(×10⁻¹)/nm | | 离子 | 离子半径(×10⁻¹)/nm | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 哥希密特 | 鲍林 | | 哥希密特 | 鲍林 |
| $Li^{+}$ | 0.78 | 0.60 | $Br^{-}$ | 1.96 | 1.95 |
| $Na^{+}$ | 0.98 | 0.95 | $I^{-}$ | 2.20 | 2.16 |
| $K^{+}$ | 1.33 | 1.33 | $Cu^{+}$ | — | 0.96 |
| $Rb^{+}$ | 1.49 | 1.48 | $Ag^{+}$ | 1.13 | 1.26 |
| $Cs^{+}$ | 1.65 | 1.69 | $Au^{+}$ | — | 1.37 |
| $Be^{2+}$ | 0.34 | 0.31 | $Zn^{2+}$ | 0.83 | 0.74 |
| $Mg^{2+}$ | 0.78 | 0.65 | $Cd^{2+}$ | 1.03 | 0.94 |
| $Ca^{2+}$ | 1.06 | 0.99 | $Hg^{2+}$ | 1.12 | 1.10 |
| $Sr^{2+}$ | 1.27 | 1.31 | $Se^{3+}$ | 0.83 | 0.81 |
| $Ba^{2+}$ | 1.43 | 1.35 | $Y^{3+}$ | 1.06 | 0.93 |
| $B^{3+}$ | — | 0.20 | $La^{3+}$ | 1.22 | 1.15 |
| $Al^{3+}$ | 0.57 | 0.50 | $Ce^{3+}$ | 1.18 | — |
| $Ca^{3+}$ | 0.62 | 0.62 | $Ce^{4+}$ | 1.02 | 1.01 |
| $C^{4+}$ | 0.20 | 0.15 | $Ti^{4+}$ | 0.64 | 0.68 |
| $Si^{4+}$ | 0.39 | 0.41 | $Zr^{4+}$ | 0.87 | 0.80 |
| $Ge^{4+}$ | 0.44 | 0.53 | $Hf^{4+}$ | 0.84 | — |
| $Sn^{4+}$ | 0.74 | 0.71 | $Th^{4+}$ | 1.10 | 1.02 |
| $Pb^{4+}$ | 0.84 | 0.84 | $V^{5+}$ | 0.40 | 0.59 |
| $Pb^{2+}$ | 1.32 | 1.21 | $Nb^{5+}$ | 0.69 | 0.70 |
| $N^{5+}$ | 0.15 | 0.11 | $Ta^{5+}$ | 0.68 | — |
| $P^{5+}$ | 0.35 | 0.34 | $Cr^{3+}$ | 0.64 | — |
| $As^{5+}$ | — | 0.47 | $Cr^{6+}$ | 0.35 | 0.52 |
| $Sb^{3+}$ | — | 0.62 | $Mo^{6+}$ | — | 0.62 |



（续）

| 离子 | 离子半径（$\times 10^{-1}$）/nm | | 离子 | 离子半径（$\times 10^{-1}$）/nm | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 哥希密特 | 鲍林 | | 哥希密特 | 鲍林 |
| $Bi^{5+}$ | — | 0.74 | $W^{6+}$ | — | 0.62 |
| $O^{2-}$ | 1.32 | 1.40 | $U^{4+}$ | 1.05 | 0.97 |
| $S^{2-}$ | 1.74 | 1.84 | $Mn^{2+}$ | 0.91 | 0.80 |
| $S^{6+}$ | 0.34 | 0.29 | $Mn^{4+}$ | 0.52 | 0.50 |
| $Se^{2-}$ | 1.91 | 1.98 | $Mn^{7+}$ | — | 0.46 |
| $Se^{5+}$ | 0.35 | 0.42 | $Fe^{2+}$ | 0.82 | 0.80 |
| $Te^{2-}$ | 2.11 | 2.21 | $Fe^{3+}$ | 0.67 | — |
| $F^{-}$ | 1.33 | 1.36 | $Co^{2+}$ | 0.82 | 0.72 |
| $Cl^{-}$ | 1.81 | 1.81 | $Ni^{2+}$ | 0.78 | 0.69 |

# 附录 4　肖纳和泼莱威脱离子半径

| 离子 | 配位数 | 半径/nm |
|---|---|---|
| $Ac^{3+}$ | 6 | 0.112 |
| $Ag^{+}$ | 2 | 0.067 |
| | 4 | 0.100 |
| | 4(Sq) | 0.102 |
| | 5 | 0.109 |
| | 6 | 0.115 |
| | 7 | 0.122 |
| | 8 | 0.128 |
| $Ag^{2+}$ | 4(Sq) | 0.079 |
| | 6 | 0.094 |
| $Ag^{3+}$ | 4(Sq) | 0.067 |
| | 6 | 0.075 |
| $Ag^{3+}$ | 4 | 0.039 |
| | 5 | 0.048 |
| | 6 | 0.054 |
| $Am^{2+}$ | 7 | 0.121 |
| | 8 | 0.126 |
| | 9 | 0.131 |
| $Am^{3+}$ | 6 | 0.098 |
| | 8 | 0.109 |
| $Am^{4+}$ | 6 | 0.085 |
| | 8 | 0.095 |
| $As^{3+}$ | 6 | 0.058 |
| $As^{5+}$ | 4 | 0.034 |
| | 6 | 0.046 |
| $At^{7+}$ | 6 | 0.062 |
| $Au^{+}$ | 6 | 0.137 |
| $Au^{3+}$ | 4(Sq) | 0.068 |
| | 6 | 0.085 |
| $Au^{5+}$ | 6 | 0.057 |
| $B^{3+}$ | 3 | 0.001 |
| | 4 | 0.011 |
| | 6 | 0.027 |
| $Ba^{2+}$ | 6 | 0.135 |
| | 7 | 0.138 |
| | 8 | 0.142 |
| | 9 | 0.147 |
| | 10 | 0.152 |
| | 11 | 0.157 |
| | 12 | 0.161 |
| $Be^{2+}$ | 3 | 0.016 |
| | 4 | 0.027 |
| | 6 | 0.045 |
| $Bi^{3+}$ | 5 | 0.096 |
| | 6 | 0.103 |
| | 8 | 0.117 |
| $Bi^{5+}$ | 6 | 0.076 |
| $Bk^{5+}$ | 6 | 0.096 |
| $Bk^{4+}$ | 6 | 0.083 |
| | 8 | 0.093 |
| $Br^{-}$ | 6 | 0.196 |
| $Br^{3+}$ | 4(Sq) | 0.059 |
| $Br^{5+}$ | 3(Py) | 0.031 |
| $Br^{7+}$ | 4 | 0.025 |
| | 6 | 0.039 |
| $C^{4+}$ | 3 | −0.008 |
| | 4 | 0.015 |
| | 6 | 0.016 |
| $Ca^{2+}$ | 6 | 0.100 |
| | 7 | 0.106 |
| | 8 | 0.112 |
| | 9 | 0.118 |
| | 10 | 0.123 |
| | 12 | 0.134 |
| $Cd^{2+}$ | 4 | 0.078 |
| | 5 | 0.087 |
| | 6 | 0.095 |
| | 7 | 0.103 |
| | 8 | 0.125 |
| | 9 | 0.130 |
| | 10 | 0.135 |
| $Ce^{3+}$ | 8 | 0.110 |
| | 12 | 0.131 |
| | 6 | 0.101 |
| | 7 | 0.107 |
| | 8 | 0.114 |
| $Ce^{3+}$ | 9 | 0.120 |
| | 10 | 0.125 |
| | 12 | 0.134 |
| $Ce^{4+}$ | 6 | 0.087 |
| | 8 | 0.097 |
| | 10 | 0.107 |
| | 12 | 0.114 |
| $Cf^{3+}$ | 6 | 0.095 |
| $Cf^{4+}$ | 6 | 0.082 |
| | 8 | 0.092 |
| $Cl^{-}$ | 6 | 0.181 |
| $Cl^{5+}$ | 3(Py) | 0.012 |
| $Cl^{7+}$ | 4 | 0.008 |
| | 6 | 0.027 |
| $Cm^{3+}$ | 6 | 0.097 |
| $Cm^{4+}$ | 6 | 0.085 |
| | 8 | 0.095 |
| $Co^{2+}$ | 4(HS) | 0.058 |
| | 5 | 0.067 |
| | 6(LS) | 0.065 |
| | 6(HS) | 0.075 |
| | 8 | 0.090 |
| $Co^{3+}$ | 6(LS) | 0.055 |
| | 6(HS) | 0.061 |
| $Co^{4+}$ | 4 | 0.040 |
| | 6(HS) | 0.053 |
| $Cr^{2+}$ | 6(LS) | 0.073 |
| | 6(HS) | 0.080 |
| $Cr^{3+}$ | 6 | 0.062 |
| $Cr^{4+}$ | 4 | 0.041 |
| | 6 | 0.055 |
| $Cr^{5+}$ | 4 | 0.035 |
| | 6 | 0.049 |
| | 8 | 0.057 |
| $Cr^{6+}$ | 4 | 0.026 |
| | 6 | 0.044 |
| $Cs^{+}$ | 6 | 0.167 |
| | 8 | 0.174 |
| | 9 | 0.178 |
| | 10 | 0.181 |
| | 11 | 0.185 |
| | 12 | 0.188 |
| $Cu^{+}$ | 2 | 0.046 |
| | 4 | 0.060 |
| | 6 | 0.077 |
| $Cu^{2+}$ | 4 | 0.057 |




（续）

| 离子 | 配位数 | 半径/nm |
|---|---|---|
| $Cu^{2+}$ | 4(Sq) | 0.057 |
| | 5 | 0.065 |
| | 6 | 0.073 |
| $Cu^{3+}$ | 6(LS) | 0.054 |
| $D^{+}$ | 2 | −0.010 |
| $Dy^{2+}$ | 6 | 0.107 |
| | 7 | 0.113 |
| | 8 | 0.119 |
| $Dy^{3+}$ | 6 | 0.019 |
| | 7 | 0.097 |
| | 8 | 0.103 |
| | 9 | 0.108 |
| $Er^{3+}$ | 6 | 0.189 |
| | 7 | 0.095 |
| | 8 | 0.100 |
| | 9 | 0.106 |
| $Eu^{2+}$ | 6 | 0.117 |
| | 7 | 0.102 |
| | 8 | 0.125 |
| | 9 | 0.130 |
| | 10 | 0.135 |
| $Eu^{3+}$ | 6 | 0.095 |
| | 7 | 0.101 |
| | 8 | 0.107 |
| | 9 | 0.112 |
| $F^{-}$ | 2 | 0.129 |
| | 3 | 0.130 |
| | 4 | 0.131 |
| | 6 | 0.133 |
| $F^{7+}$ | 6 | 0.008 |
| $Fe^{2+}$ | 4(HS) | 0.063 |
| | 4(Sq，HS) | 0.064 |
| | 6(LS) | 0.061 |
| | 6(HS) | 0.078 |
| | 8(HS) | 0.092 |
| $Fe^{3+}$ | 4(HS) | 0.049 |
| | 5 | 0.058 |
| | 6(LS) | 0.055 |
| | 6(HS) | 0.065 |
| | 8(HS) | 0.078 |
| $Fe^{4+}$ | 6 | 0.059 |
| $Fe^{3+}$ | 4 | 0.025 |
| $Fr^{+}$ | 6 | 0.180 |
| $Ga^{3+}$ | 4 | 0.047 |
| | 5 | 0.055 |
| | 6 | 0.062 |
| $Gd^{3+}$ | 6 | 0.094 |
| | 7 | 0.100 |
| | 8 | 0.105 |
| | 9 | 0.111 |
| $Ge^{2+}$ | 6 | 0.073 |
| $Ge^{4+}$ | 4 | 0.039 |
| | 6 | 0.053 |
| $H^{+}$ | 1 | −0.038 |
| | 2 | −0.018 |
| $Hf^{4+}$ | 4 | 0.058 |
| | 6 | 0.071 |
| | 7 | 0.076 |
| | 8 | 0.083 |
| $Hg^{+}$ | 3 | 0.097 |
| | 6 | 0.119 |
| $Hg^{2+}$ | 2 | 0.069 |
| | 4 | 0.096 |
| | 6 | 0.102 |
| | 8 | 0.114 |
| $Ho^{3+}$ | 6 | 0.090 |
| | 8 | 0.102 |
| | 9 | 0.107 |
| | 10 | 0.112 |
| $I^{-}$ | 6 | 0.220 |
| $I^{5+}$ | 3(Py) | 0.044 |
| | 6 | 0.095 |
| $I^{7+}$ | 4 | 0.042 |
| | 6 | 0.053 |
| $In^{3+}$ | 4 | 0.062 |
| | 6 | 0.080 |
| | 8 | 0.092 |
| $Ir^{3+}$ | 6 | 0.068 |
| $Ir^{4+}$ | 6 | 0.063 |
| $Ir^{5+}$ | 6 | 0.057 |
| $K^{+}$ | 4 | 0.137 |
| | 6 | 0.138 |
| | 7 | 0.146 |
| | 8 | 0.151 |
| | 9 | 0.155 |
| | 10 | 0.159 |
| | 12 | 0.164 |
| $La^{3+}$ | 6 | 0.103 |
| | 7 | 0.110 |
| | 8 | 0.116 |
| | 9 | 0.122 |
| | 10 | 0.127 |
| | 12 | 0.136 |
| $Li^{+}$ | 4 | 0.059 |
| | 6 | 0.076 |
| | 8 | 0.092 |
| $Lu^{3+}$ | 6 | 0.086 |
| | 8 | 0.098 |
| | 9 | 0.103 |
| $Mg^{2+}$ | 4 | 0.057 |
| | 5 | 0.066 |
| | 6 | 0.072 |
| | 8 | 0.089 |
| $Mn^{2+}$ | 4(HS) | 0.066 |
| | 5(HS) | 0.075 |
| | 6(LS) | 0.067 |
| | 6(HS) | 0.083 |
| | 7(HS) | 0.090 |
| | 8 | 0.096 |
| $Mn^{3+}$ | 5 | 0.058 |
| | 6(LS) | 0.058 |
| | 6(HS) | 0.065 |
| $Mn^{4+}$ | 4 | 0.039 |
| | 6 | 0.053 |
| $Mn^{5+}$ | 4 | 0.033 |
| $Mn^{6+}$ | 4 | 0.026 |
| $Mn^{7+}$ | 4 | 0.025 |
| | 6 | 0.046 |
| $Mo^{3+}$ | 6 | 0.069 |
| $Mo^{4+}$ | 6 | 0.065 |
| $Mo^{5+}$ | 4 | 0.046 |
| | 6 | 0.061 |
| $Mo^{6+}$ | 4 | 0.041 |
| | 5 | 0.050 |
| | 6 | 0.059 |
| | 7 | 0.073 |
| $N^{3+}$ | 4 | 0.146 |
| | 6 | 0.016 |
| $N^{5+}$ | 3 | −0.010 |
| | 6 | 0.013 |
| $Na^{+}$ | 4 | 0.099 |
| | 5 | 0.100 |
| | 6 | 0.102 |
| | 7 | 0.112 |
| | 8 | 0.118 |
| | 9 | 0.124 |
| | 12 | 0.139 |
| $Nb^{3+}$ | 6 | 0.072 |
| $Nb^{4+}$ | 6 | 0.068 |
| | 8 | 0.079 |
| $Nb^{5+}$ | 4 | 0.048 |
| | 6 | 0.064 |
| | 7 | 0.069 |
| | 8 | 0.074 |

（续）

| 离子 | 配位数 | 半径/nm |
| --- | --- | --- |
| $Nd^{2+}$ | 8 | 0.129 |
| | 9 | 0.135 |
| $Nd^{3+}$ | 6 | 0.098 |
| | 8 | 0.111 |
| | 9 | 0.116 |
| | 12 | 0.127 |
| $Ni^{2+}$ | 4 | 0.055 |
| | 4(Sq) | 0.049 |
| | 5 | 0.063 |
| | 6 | 0.069 |
| $Ni^{3+}$ | 6(LS) | 0.056 |
| | 6(HS) | 0.060 |
| $Ni^{4+}$ | 6(LS) | 0.048 |
| $No^{2+}$ | 6 | 0.110 |
| $Np^{2+}$ | 6 | 0.110 |
| $Np^{3+}$ | 6 | 0.101 |
| $Np^{4+}$ | 6 | 0.087 |
| | 8 | 0.098 |
| $Np^{5+}$ | 6 | 0.075 |
| $Np^{6+}$ | 6 | 0.072 |
| $Np^{7+}$ | 6 | 0.071 |
| $O^{2-}$ | 2 | 0.135 |
| | 3 | 0.136 |
| | 4 | 0.138 |
| | 6 | 0.140 |
| | 8 | 0.142 |
| $OH^{-}$ | 2 | 0.132 |
| | 3 | 0.134 |
| | 4 | 0.135 |
| | 6 | 0.137 |
| $Os^{4+}$ | 6 | 0.063 |
| $Os^{5+}$ | 6 | 0.058 |
| $Os^{6+}$ | 5 | 0.049 |
| | 6 | 0.055 |
| $Os^{7+}$ | 6 | 0.053 |
| $Os^{8+}$ | 4 | 0.039 |
| $P^{3+}$ | 6 | 0.044 |
| $P^{5+}$ | 4 | 0.017 |
| | 5 | 0.029 |
| | 6 | 0.039 |
| $Pa^{3+}$ | 6 | 0.104 |
| $Pa^{4+}$ | 6 | 0.090 |
| | 8 | 0.101 |
| $Pa^{5+}$ | 6 | 0.078 |
| | 8 | 0.091 |
| | 9 | 0.095 |
| $Pb^{2+}$ | 4(Py) | 0.098 |
| | 6 | 0.119 |
| | 7 | 0.123 |
| $Pb^{2+}$ | 8 | 0.129 |
| | 9 | 0.135 |
| | 10 | 0.140 |
| | 11 | 0.145 |
| | 12 | 0.149 |
| $Pb^{4+}$ | 4 | 0.065 |
| | 5 | 0.073 |
| | 6 | 0.078 |
| | 8 | 0.094 |
| $Pd^{+}$ | 2 | 0.059 |
| $Pd^{2+}$ | 4(Sq) | 0.064 |
| | 6 | 0.086 |
| $Pd^{3+}$ | 6 | 0.076 |
| $Pd^{4+}$ | 6 | 0.062 |
| $Pm^{3+}$ | 6 | 0.097 |
| | 8 | 0.109 |
| | 9 | 0.114 |
| $Po^{4+}$ | 6 | 0.094 |
| | 8 | 0.108 |
| $Po^{6+}$ | 6 | 0.067 |
| $Pr^{3+}$ | 6 | 0.099 |
| | 8 | 0.113 |
| | 9 | 0.118 |
| $Pr^{4+}$ | 6 | 0.085 |
| | 8 | 0.096 |
| $Pt^{2+}$ | 4(Sq) | 0.060 |
| | 6 | 0.080 |
| $Pt^{4+}$ | 6 | 0.063 |
| $Pt^{5+}$ | 6 | 0.057 |
| $Pu^{3+}$ | 6 | 0.100 |
| $Pu^{4+}$ | 6 | 0.086 |
| | 8 | 0.096 |
| $Pu^{5+}$ | 6 | 0.074 |
| $Pu^{6+}$ | 6 | 0.071 |
| $Ra^{2+}$ | 8 | 0.148 |
| | 12 | 0.170 |
| $Rb^{+}$ | 6 | 0.152 |
| | 7 | 0.156 |
| | 8 | 0.161 |
| | 9 | 0.163 |
| | 10 | 0.166 |
| | 11 | 0.169 |
| | 12 | 0.172 |
| | 14 | 0.183 |
| $Re^{4+}$ | 6 | 0.063 |
| $Re^{5+}$ | 6 | 0.058 |
| $Re^{6+}$ | 6 | 0.055 |
| $Re^{7+}$ | 4 | 0.038 |
| | 6 | 0.053 |
| $Rh^{3+}$ | 6 | 0.067 |
| $Rh^{4+}$ | 6 | 0.060 |
| $Rh^{5+}$ | 6 | 0.055 |
| $Ru^{3+}$ | 6 | 0.068 |
| $Ru^{4+}$ | 6 | 0.062 |
| $Ru^{5+}$ | 6 | 0.057 |
| $Ru^{7+}$ | 6 | 0.038 |
| $Ru^{8+}$ | 4 | 0.036 |
| $S^{2-}$ | 6 | 0.184 |
| $S^{4+}$ | 6 | 0.037 |
| $S^{6+}$ | 4 | 0.012 |
| | 6 | 0.029 |
| $Sb^{3+}$ | 4(Py) | 0.076 |
| | 5 | 0.080 |
| | 6 | 0.076 |
| $Sb^{5+}$ | 6 | 0.060 |
| $Sc^{3+}$ | 6 | 0.070 |
| | 8 | 0.087 |
| $Se^{2-}$ | 6 | 0.198 |
| $Se^{4+}$ | 6 | 0.050 |
| $Se^{6+}$ | 4 | 0.028 |
| | 6 | 0.042 |
| $Si^{4+}$ | 4 | 0.026 |
| | 6 | 0.040 |
| $Sm^{2+}$ | 7 | 0.122 |
| | 8 | 0.127 |
| | 9 | 0.132 |
| $Sm^{3+}$ | 6 | 0.096 |
| | 7 | 0.102 |
| | 8 | 0.108 |
| | 9 | 0.113 |
| | 12 | 0.124 |
| $Sn^{4+}$ | 4 | 0.055 |
| | 5 | 0.062 |
| | 6 | 0.069 |
| | 7 | 0.075 |
| | 8 | 0.081 |
| $Sr^{2+}$ | 6 | 0.118 |
| | 7 | 0.121 |
| | 8 | 0.126 |
| | 9 | 0.131 |
| | 10 | 0.136 |
| | 12 | 0.144 |
| $Ta^{3+}$ | 6 | 0.072 |
| $Ta^{4+}$ | 6 | 0.068 |
| $Ta^{5+}$ | 6 | 0.064 |
| | 7 | 0.069 |
| | 8 | 0.074 |

（续）

| 离子 | 配位数 | 半径/nm |
|---|---|---|
| $Tb^{3+}$ | 6 | 0.092 |
| | 7 | 0.098 |
| | 8 | 0.104 |
| | 9 | 0.110 |
| $Tb^{4+}$ | 6 | 0.076 |
| | 8 | 0.088 |
| $Tc^{4+}$ | 6 | 0.065 |
| $Tc^{5+}$ | 6 | 0.060 |
| $Tc^{7+}$ | 4 | 0.037 |
| | 6 | 0.056 |
| $Te^{2-}$ | 6 | 0.221 |
| $Te^{4+}$ | 3 | 0.052 |
| | 4 | 0.066 |
| | 6 | 0.097 |
| $Te^{6+}$ | 4 | 0.043 |
| | 6 | 0.056 |
| $Th^{4+}$ | 6 | 0.094 |
| | 8 | 0.105 |
| | 9 | 0.109 |
| | 10 | 0.113 |
| | 11 | 0.118 |
| | 12 | 0.121 |
| $Ti^{2+}$ | 6 | 0.086 |
| $Ti^{3+}$ | 6 | 0.067 |
| $Ti^{4+}$ | 4 | 0.042 |
| | 5 | 0.051 |
| | 6 | 0.061 |
| | 8 | 0.074 |
| $Tl^{+}$ | 6 | 0.150 |

| 离子 | 配位数 | 半径/nm |
|---|---|---|
| $Tl^{+}$ | 8 | 0.159 |
| | 12 | 0.170 |
| $Tl^{3+}$ | 4 | 0.075 |
| | 6 | 0.089 |
| | 8 | 0.098 |
| $Tm^{2+}$ | 6 | 0.103 |
| $Tm^{3+}$ | 7 | 0.109 |
| | 6 | 0.088 |
| | 8 | 0.099 |
| $U^{3+}$ | 9 | 0.105 |
| $U^{4+}$ | 6 | 0.103 |
| | 6 | 0.089 |
| | 7 | 0.095 |
| | 8 | 0.100 |
| | 9 | 0.105 |
| | 12 | 0.117 |
| $U^{5+}$ | 6 | 0.076 |
| | 7 | 0.084 |
| $U^{6+}$ | 2 | 0.045 |
| | 4 | 0.052 |
| | 6 | 0.073 |
| | 7 | 0.081 |
| | 8 | 0.086 |
| $V^{2+}$ | 6 | 0.079 |
| $V^{3+}$ | 6 | 0.064 |
| $V^{4+}$ | 5 | 0.053 |
| | 6 | 0.058 |
| | 8 | 0.072 |
| $V^{5+}$ | 4 | 0.036 |

| 离子 | 配位数 | 半径/nm |
|---|---|---|
| $V^{5+}$ | 5 | 0.046 |
| | 6 | 0.054 |
| $W^{4+}$ | 6 | 0.066 |
| $W^{5+}$ | 6 | 0.062 |
| $W^{6+}$ | 4 | 0.042 |
| | 5 | 0.051 |
| | 6 | 0.060 |
| $Xe^{8+}$ | 4 | 0.040 |
| | 6 | 0.048 |
| $Y^{3+}$ | 6 | 0.090 |
| | 7 | 0.096 |
| | 8 | 0.102 |
| | 9 | 0.108 |
| $Yb^{2+}$ | 6 | 0.102 |
| | 7 | 0.108 |
| | 8 | 0.114 |
| $Yb^{6+}$ | 6 | 0.087 |
| | 7 | 0.093 |
| | 8 | 0.099 |
| | 9 | 0.104 |
| $Zn^{2+}$ | 4 | 0.060 |
| | 5 | 0.068 |
| | 6 | 0.074 |
| | 8 | 0.090 |
| $Zr^{4+}$ | 4 | 0.059 |
| | 5 | 0.066 |
| | 6 | 0.072 |
| | 7 | 0.078 |
| | 8 | 0.084 |
| | 9 | 0.089 |

注：Sq 为平面正方形配位；Py 为锥状配位；HS 为高自旋态；LS 为低自旋态。

# 附录 5　无机物热力学性质数据

Ⅰ. 计算式：

1. $C_P=a_1+b_1T+c_1T^{-2}+d_1T^2+e_1T^{-3}$　　(J/K・mol)

2. $H_T^0-H_{2q8}^0=a_2T+b_2T^2+c_2T^{-1}+d_2T^3+e_2T^{-2}+f_2$　　(J/mol)

3. $S_T^0=a_3\ln T+b_3T+c_3t^{-2}+d_3T^2+d_3T^2+e_3T^{-3}+f_3$　　(J/K・mol)

$$\Phi_T'=-\frac{G_T^0-H_{298}^0}{T}=-\frac{H_T^0-H_{298}^0}{T}+S_T^0 \qquad \text{(J/K・mol)}$$

Ⅱ. 数据表：

| 物质 | 性质 | $a$ | $b\times10^3$ | $c\times10^{-5}$ | $d\times10^6$ | $e\times10^{-3}$ | $f$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 氧化铝 $Al_2O_3$ | $C_P$ 固($\alpha$) | 114.35 | 12.81 | −35.42 | 0 | 0 | 298～1800K | $T_{tr}$=1273K |
| | 固($\gamma$) | 106.22 | 17.79 | −28.55 | 0 | 0 | 298～1800K | $T_M$=2303K |
| | 液 | 144.32 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1600～3500K | |
| | $H_T^0-H_{293}^0$ | 114.35 | 6.41 | 35.46 | 0 | 0 | −46687 | |
| | | 106.22 | 8.88 | 28.55 | 0 | 0 | −17848 | |
| | | 144.32 | 0 | 0 | 0 | 0 | 51305 | ($\Delta H_{298}^0$・生成)= |
| | $S_T^0$ | 115.05 | 12.81 | 17.71 | 0 | 0 | 626.97 | −1674.72 |
| | | 106.68 | 17.79 | 14.28 | 0 | 0 | 557.47 | (kJ/mol) |
| | | 144.95 | 0 | 0 | 0 | 0 | 756.18 | |
| 莫来石（富铝红柱石）$3Al_2O_3\cdot{}_2SiO_2$ | $C_P$ 固 | 453.3 | 105.6 | −140.5 | −23.4 | 0 | 298～2000K | $\Delta H_{298}^0$・生成= |
| | $H_T^0-H_{293}^0$ | 453.3 | 52.8 | 140.5 | −7.8 | 0 | −186702 | −6780 |
| | $S_T^0$ | 453.3 | 105.6 | 70.2 | −11.7 | 0 | −2417 | (kJ/mol) |
| 一氧化碳 CO | C 气 | 119.0 | 4.1 | −0.5 | 0 | 0 | 298～2500K | $\Delta H_{298}^0$・生成= |
| | $H_T^0-H_{298}^0$ | 119.0 | 2.1 | 0.5 | 0 | 0 | −8890 | −111 |
| | $S_T^0$ | 119.0 | 4.1 | 0.2 | 0 | 0 | 34.3 | |
| 二氧化碳 $CO_2$ | $C_P$ 气 | 44.2 | 9.0 | −8.6 | 0 | 0 | 298～2500K | $\Delta H_{298}^0$・生成= |
| | $H_0^T-H_{298}^0$ | 44.2 | 4.5 | 8.6 | 0 | 0 | −16425 | 394 |
| | $S_T^0$ | 44.2 | 9.0 | 4.3 | 0 | 0 | −45.3 | |
| 氧化钙 CaO | $C_P$ 固 | 49.7 | 4.5 | −7.0 | 0 | 0 | 298～2888K | $T_M$=2888K |
| | 液 | 62.8 | 0 | 0 | 0 | 0 | | |
| | $H_T^0-H_{298}^0$ | 49.7 | 2.3 | 7.0 | 0 | 0 | −17325 | |
| | | 62.8 | 0 | 0 | 0 | 0 | 43346 | ($\Delta H_{298}$生成) |
| | $S_T$ | 49.7 | 4.5 | 3.48 | 0 | 0 | −248.3 | 固=−635 |
| | | 62.8 | 0 | 0 | 0 | 0 | −312.5 | |




（续）

| 物质 | 性质 | $a$ | $b\times10^{3}$ | $c\times10^{-5}$ | $d\times10^{6}$ | $e\times10^{-3}$ | $f$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 氢氧化钙<br>$Ca(OH)_2$ | $C_P$ 固<br>$H_T^0-H_{298}^0$<br>$S_T^0$ | 105.3<br>105.3<br>105.3 | 11.9<br>6.0<br>11.9 | −19.0<br>19.0<br>9.5 | 0<br>0<br>0 | 0<br>0<br>0 | 298～1000K<br>−38280<br>−530.9 | $\Delta H_{298}^0$·生成＝<br>−987 |
| 硫酸钙<br>$CaSO_4$ | $C_P$ 固<br>$H_T^0-H_{298}^0$<br>$S_T$ | 70.3<br>70.3<br>70.3 | 98.8<br>49.4<br>98.8 | 0<br>0<br>0 | 0<br>0<br>0 | 0<br>0<br>0 | 298～1400K<br>−25318<br>−322.9 | $\Delta H_{298}^0$·生成＝<br>−1434 |
| 半水硫酸钙<br>$CaSO_4\cdot\frac{1}{2}H_2O$ | $C_P$ 固<br>$H_T^0-H_{298}^0$<br>$S_T^0$ | 108.0<br>108.0<br>108.0 | 98.8<br>49.4<br>98.8 | 0<br>0<br>0 | 0<br>0<br>0 | 0<br>0<br>0 | 298～1000K<br>−36559<br>−514.0 | $\Delta H_{298}^0$·生成＝<br>−1576 |
| 二水硫酸钙<br>$CaSO_4\cdot2H_2O$ | $C_P$ 固<br>$H_T^0-H_{298}^0$<br>$S_T^0$ | 221.2<br>221.2<br>221.2 | 98.8<br>49.4<br>98.8 | 0<br>0<br>0 | 0<br>0<br>0 | 0<br>0<br>0 | 298～1000K<br>−70309<br>−109.6 | $\Delta H_{298}^0$·生成＝<br>−2023 |
| 碳酸钙<br>$CaCO_3$ | $C_P$ 固(α)<br>（方解石）固<br>(β) | 104.6<br>104.6 | 21.9<br>21.9 | −26.0<br>−26.0 | 0<br>0 | 0<br>0 | 298～1200K<br>298～1200K | $T_{tr}$＝323K |
| | $H_T^0-H_{298}^0$ | 104.6<br>104.6 | 11.0<br>11.0 | 26.0<br>26.0 | 0<br>0 | 0<br>0 | −40846<br>−40658 | （$\Delta H_{298}^0$·生成）<br>$\alpha$＝−1208 |
| | $S_T^0$ | 104.6<br>104.6 | 21.9<br>21.9 | 13.0<br>13.0 | 0<br>0 | 0<br>0 | −528.2<br>−527.6 | |
| 白云石<br>$Ca\cdot Mg(CO_3)_2$ | $C_P$ 固<br>$H_T^0-H_{298}^0$<br>$S_T^0$ | 156.3<br>156.3<br>156.3 | 80.6<br>40.3<br>80.6 | −21.6<br>21.6<br>10.8 | 0<br>0<br>0 | 0<br>0<br>0 | <br>−57397<br>−808.5 | $\Delta H_{298}^0$·生成＝<br>−2328 |
| 硅灰石<br>$CaO\cdot SiO_2$ | $C_P$ 固(β)<br>固(α)<br>液 | 111.5<br>108.2<br>150.7 | 15.1<br>16.5<br>0 | −27.3<br>−23.7<br>0 | 0<br>0<br>0 | 0<br>0<br>0 | 298～1463K<br>298～1700K<br>1813～3000K | $T_{tr}$＝1463K<br>$T_M$＝1813K |
| | $H_T^0-H_{298}^0$ | 111.5<br>108.2<br>150.7 | 7.5<br>8.3<br>0 | 27.3<br>23.7<br>0 | 0<br>0<br>0 | 0<br>0<br>0 | −43057<br>−32372<br>−24903 | （$\Delta H_{298}^0$·生成）<br>$\beta$＝−1585 |
| | $S_T^0$ | 109.9<br>108.2<br>150.7 | 15.1<br>16.5<br>0 | 13.7<br>11.8<br>0 | 0<br>0<br>0 | 0<br>0<br>0 | −573.2<br>−546.3<br>−809.3 | |
| 硅酸二钙<br>$2CaO\cdot SiO_2$ | $C_P$ 固(γ)<br>固(β)<br>固(α) | 113.7<br>146.0<br>134.7 | 82.1<br>40.8<br>46.1 | 0<br>−26.2<br>0 | 0<br>0<br>0 | 0<br>0<br>0 | 298～948K<br>298～1800K<br>1000～1500K | $T_{tr1}$＝948K<br>$T_{tr}$＝1693K<br>$T_M$＝2403K |

（续）

| 物质 | 性质 | $a$ | $b\times10^{3}$ | $c\times10^{-5}$ | $d\times10^{6}$ | $e\times10^{-3}$ | $f$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 硅酸二钙 $2CaO\cdot SiO_2$ | $H_T^0-H_{298}^0$ | 113.7 | 41.0 | 0 | 0 | 0 | −37526 | ($\Delta H_{298}^0$·生成) $\gamma$=−2257 |
| | | 146.0 | 20.4 | 26.2 | 0 | 0 | −47897 | |
| | | 134.7 | 23.1 | 0 | 0 | 0 | −31627 | |
| | S | 113.7 | 82.1 | 0 | 0 | 0 | −551.7 | |
| | | 146.0 | 40.8 | 13.1 | 0 | 0 | −730.6 | |
| | | 134.7 | 46.1 | 0 | 0 | 0 | 653.3 | |
| 硅酸三钙 $3CaO\cdot SiO_2$ | $C_P$ 固 | 208.7 | 36.1 | −42.5 | 0 | 0 | 298～1800K | $\Delta H_{298}^0$·生成=−2881 |
| | $H_T^0-H_{298}^0$ | 208.7 | 18.1 | 42.5 | 0 | 0 | −78055 | |
| | $S_T$ | 208.7 | 36.1 | 21.2 | 0 | 0 | −1055 | |
| 二硅酸三钙 $3CaO\cdot 2SiO_2$ | $C_P$ 固 | 267.9 | 37.9 | −69.5 | 0 | 0 | | $\Delta H_{298}^0$·生成=−3828 |
| | $H_T-H_{298}^0$ | 267.9 | 18.9 | 69.5 | 0 | 0 | −104850 | |
| | $S_T^0$ | 267.9 | 37.9 | 34.8 | 0 | 0 | −1366 | |
| 水（汽） $H_2O$ | $C_P$ 气 | 30.0 | 10.7 | 0.34 | 0 | 0 | 298～2500K | $\Delta H_{298}^0$·生成=−243 |
| | $H_T-H_{298}^0$ | 30.0 | 5.4 | −0.34 | 0 | 0 | −9307 | |
| | $S_T^0$ | 30.0 | 10.7 | 0.17 | 0 | 0 | 14.8 | |
| 钾长石 $K(AlSi_3O_8)$ | $C_P$ 固 | 267.2 | 50.6 | −71.4 | 0 | 0 | | $\Delta H_{298}^0$·生成=−3802 (kJ/mol) |
| | $H_T-H_{298}^0$ | 267.2 | 27.0 | 71.4 | 0 | 0 | −105985 | |
| | $S_T^0$ | 267.2 | 50.6 | 35.7 | 0 | 0 | −1316 | |
| 碳酸镁 $MgCO_3$ | $C_P$ 固（分解） | 78.0 | 57.8 | −17.4 | 0 | 0 | 298～750K | $\Delta H_{298}^0$·生成=−1097 |
| | $H_T-H_{298}^0$ | 78.0 | 28.9 | 17.4 | 0 | 0 | −31631 | |
| | $S_T^0$ | 78.0 | 57.8 | 8.7 | 0 | 0 | −405.4 | |
| 顽火辉石 $MgO\cdot SiO_2$ | $C_P$ 固（$\alpha_1$） | 92.3 | 32.9 | −17.9 | 0 | 0 | 298～903K | $T_{tr1}$=903K $T_{tr2}$=1258K $T_M$=1850K |
| | 固（$\alpha_2$） | 120.4 | 0 | 0 | 0 | 0 | 903～1258K | |
| | 固（$\alpha_3$） | 122.5 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1258～1850K | |
| | 液 | 146.5 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1850～3000K | |
| | | 92.3 | 16.5 | 17.9 | 0 | 0 | −34993 | ($\Delta H_{298}^0$·生成) $\alpha_1$=−1550 |
| | | 120.4 | 0 | 0 | 0 | 0 | −44267 | |
| | | 122.5 | 0 | 0 | 0 | 0 | −45268 | |
| | | 146.5 | 0 | 0 | 0 | 0 | −14365 | |
| | | 92.3 | 32.9 | 8.9 | 0 | 0 | −478.0 | |
| | | 120.4 | 0 | 0 | 0 | 0 | −637.8 | |
| | | 122.5 | 0 | 0 | 0 | 0 | −651.5 | |
| | | 146.5 | 0 | 0 | 0 | 0 | −791.6 | |
| 镁橄榄石 $2MgO\cdot SiO_2$ | $C_P$ 固 | 154.0 | 23.66 | 38.5 | 0 | 0 | 298～2171K | $T_M$=2171K |
| | 液 | 205.2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2171～3000K | |
| | $H_T^0-H_{298}^0$ | 154.0 | 11.81 | 38.5 | 0 | 0 | −59871 | ($\Delta H_{298}^0$·生成) 固=−2178 |
| | | 205.2 | 0 | 0 | 0 | 0 | −42165 | |
| | $S_T^0$ | 154.0 | 23.7 | 19.3 | 0 | 0 | −811.0 | |
| | | 205.2 | 0 | 0 | 0 | 0 | −1119 | |

（续）

| 物质 | 性质 | $a$ | $b\times10^3$ | $c\times10^{-5}$ | $d\times10^6$ | $e\times10^{-3}$ | $f$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 氧化镁 MgO | $C_P$ 固<br>液 | 49.0<br>60.7 | 3.1<br>0 | −11.4<br>0 | 0<br>0 | 0<br>0 | 298～3098K<br>3098～3533K | $T_M$=3098K |
| | $H_T^0-H_{298}^0$ | 49.0<br>60.7 | 1.6<br>0 | 11.4<br>0 | 0<br>0 | 0<br>0 | −18568<br>37999 | ($\Delta H_{298}$ ·生成)固=−601.6 |
| | $S_T^0$ | 49.0<br>60.7 | 3.1<br>0 | 5.7<br>0 | 0<br>0 | 0<br>0 | −259.4<br>−319.0 | |
| 氢氧化镁 $Mg(OH)_2$ | $C_P$ 固<br>$H_T^0-H_{298}^0$<br>$S_T^0$ | 47.0<br>47.0<br>47.0 | 104.0<br>51.5<br>104.0 | 0<br>0<br>0 | 0<br>0<br>0 | 0<br>0<br>0 | 298～541K<br>−18577<br>−235.3 | ($\Delta H_{298}^0$ ·生成)=−925.3 |
| 石英 $SiO_2$ | $C_P$ 固(α)<br>(β) | 43.9<br>59.0 | 38.0<br>10.1 | −9.7<br>0 | 0<br>0 | 0<br>0 | 298～847K<br>847～1696K | $T_{tr}$=847K<br>$T_M$=1646～1746K |
| | $H_T^0-H_{298}^0$ | 43.9<br>59.0 | 19.4<br>5.0 | −9.7<br>0 | 0<br>0 | 0<br>0 | −18054<br>−18601 | ($\Delta H_{298}^0$ ·生成) α=−911.5 |
| | $S_T^0$ | 43.9<br>59.0 | 38.8<br>10.1 | 4.8<br>0 | 0<br>0 | 0<br>0 | −225.7<br>−301.2 | |
| 鳞石英 $SiO_2$ | $C_P$ 固(α)<br>(β) | 13.7<br>57.1 | 103.8<br>11.1 | 0<br>0 | 0<br>0 | 0<br>0 | 298～390K<br>390～1953K | $T_{tr}$=390K<br>$T_M$=1953K |
| | $H_T^0-H_{298}^0$ | 13.7<br>57.1 | 51.9<br>5.5 | 0<br>0 | 0<br>0 | 0<br>0 | −8688<br>−18393 | ($\Delta H_{298}^0$ ·生成) α=−876.7 |
| | $S_T^0$ | 13.7<br>57.1 | 103.8<br>11.1 | 0<br>0 | 0<br>0 | 0<br>0 | −66.2<br>−288.6 | |
| 方石英 $SiO_2$ | $C_P$ 固(α)<br>(β)<br>液 | 46.9<br>71.7<br>85.8 | 31.5<br>1.9<br>0 | −10.1<br>−39.1<br>0 | 0<br>0<br>0 | 0<br>0<br>0 | 298～543K<br>543～1996K<br>1996～3000K | $T_{tr}$=543K<br>$T_M$=1996K |
| | $H_T^0-H_{298}^0$ | 46.9<br>71.7<br>85.8 | 15.7<br>0.9<br>0 | 10.1<br>39.1<br>0 | 0<br>0<br>0 | 0<br>0<br>0 | −18761<br>−31828<br>−44782 | ($\Delta H_{298}^0$ ·生成) α=−909.0 |
| | $S_T^0$ | 46.9<br>71.7<br>85.8 | 31.5<br>1.9<br>0 | 5.0<br>19.5<br>0 | 0<br>0<br>0 | 0<br>0<br>0 | −238.9<br>−381.1<br>−479.8 | |
| 石英玻璃 $SiO_2$ | $C_P$ 固<br>$H_T^0-H_{298}^0$<br>$S_T^0$ | 56.0<br>56.0<br>56.0 | 15.4<br>7.7<br>15.4 | −14.4<br>14.4<br>7.2 | 0<br>0<br>0 | 0<br>0<br>0 | 298～2000K<br>−22219<br>−284.9 | $\Delta H_{298}^0$ ·生成=−847.8 |